

学位請求論文

飽和炭化水素異性体の燃焼特性に関する研究  
(Study on the Combustion Characteristics  
of Saturated Hydrocarbon Isomers)

2021年3月

機械物理工学専攻 山田 眞平

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 地球温暖化.....	1
1.1.2 産業別のCO <sub>2</sub> 排出量.....	2
1.1.3 自動車業界の排出ガス規制.....	2
1.1.4 今後の新車販売台数の推移とその内訳.....	3
1.1.5 バイオ燃料の動向.....	4
1.1.6 近年の内燃機関開発.....	5
1.1.7 着火遅れ期間.....	6
1.2 既往の研究.....	7
1.2.1 炭化水素燃料の燃焼特性.....	7
1.2.2 アルカン燃料の着火特性.....	8
1.2.3 分子構造と着火遅れ期間.....	9
1.2.4 詳細反応機構.....	10
1.3 本研究の目的.....	11
1.4 本論文の構成.....	12
第2章 衝撃波管.....	13
2.1 着火遅れ期間の測定.....	13
2.2 衝撃波管の試験時間.....	15
2.3 衝撃波管の仕様.....	16
2.3.1 無隔膜法.....	16
2.3.2 反応体積抑制法 (CRV method).....	18
2.3.3 混合装置システム.....	21
2.3.4 燃料の供給.....	22
2.3.5 測定システム.....	23
2.4 衝撃波管の性能検証.....	27
2.4.1 衝撃波の形成距離.....	27
2.4.2 衝撃波の減衰.....	29
2.4.3 衝撃波管の試験時間.....	30
2.5 結言.....	37
第3章 アルカン燃料の着火特性.....	38
3.1 緒言.....	38
3.2 着火遅れ期間の数値計算.....	39
3.2.1 計算モデル.....	39
3.2.2 気相反応の反応機構.....	40

3.3 ノルマルヘプタン ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ) の着火遅れ期間 .....	44
3.3.1 実験条件 .....	44
3.3.2 数値計算 .....	44
3.3.3 ノルマルヘプタン自着火時における圧力および $\text{OH}^*$ 自発光時間履歴 .....	45
3.3.4 ノルマルヘプタンの着火遅れ期間 .....	47
3.4 ノルマルアルカンの着火遅れ期間 .....	50
3.4.1 実験条件 .....	50
3.4.2 計算条件 .....	51
3.4.3 ノルマルノナンの着火遅れ期間 .....	51
3.4.4 $n\text{-Alkane}$ の着火遅れ期間の比較 .....	55
3.5 ノナン ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ) 構造異性体の着火遅れ期間 .....	57
3.5.1 実験条件 .....	57
3.5.2 数値計算 .....	58
3.5.3 実験結果 .....	59
3.5.4 反応経路解析 .....	62
3.6 アルカン混合燃料の着火遅れ期間 .....	69
3.6.1 実験条件 .....	69
3.6.2 数値計算 .....	70
3.6.3 実験結果 .....	70
第4章 アルカン燃料の層流燃焼速度 .....	76
4.1 緒言 .....	76
4.2 実験装置 .....	77
4.3 実験条件 .....	79
4.4 数値計算 .....	82
4.4.1 計算モデル .....	82
4.4.2 詳細反応モデル .....	82
4.5 実験結果 .....	84
4.6 分子構造が燃焼速度に与える影響について .....	86
4.7 結言 .....	89
第5章 バイオ燃料への適用 .....	90
第6章 結論 .....	93
今後の展望 .....	95
参考文献 .....	96
謝辞 .....	103

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 地球温暖化

近年、地球温暖化が世界において解決すべき問題として注目されている。地球温暖化による気温上昇で表面化するリスクは数多くあり、海面上昇による被害や気温上昇、干ばつによる食糧不足や供給安定性の低下、海域の生態系への影響などが挙げられる。特に海面上昇については、1880年から2012年にかけて世界平均気温は $0.85^{\circ}\text{C}$ 上昇したのに対して、1901年から2010年にかけては海面が $0.19\text{m}$ 上昇したという報告もある<sup>(1)</sup>。図1.1は、世界の二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )排出累積と世界の平均気温上昇量の関係を示したものである<sup>(2)</sup>。図中、温度の上昇と温室効果ガスの排出量は相関関係が見られることから地球温暖化の主な原因が $\text{CO}_2$ などの温室効果ガスだと考えられている。そして、現状のまま2100年に至ると世界平均気温が $0.3\sim 4.8^{\circ}\text{C}$ 上昇し、海面水位が $0.26\sim 0.82\text{m}$ 上昇すると予見されている。こうした問題を解決するべく、COP21が開催され、世界各国で $\text{CO}_2$ 排出削減目標が立てられた。日本国内においては2030年までに2013年度比で26%の $\text{CO}_2$ を削減、2050年には80%を削減するという厳しい目標が立てられており、 $\text{CO}_2$ の削減に向け舵が切られている。

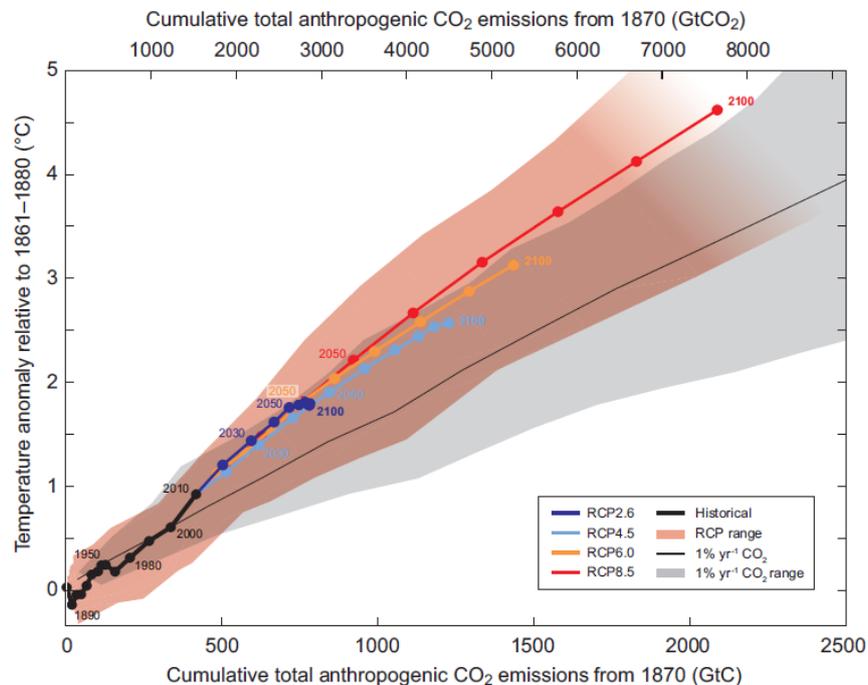


Fig. 1.1. The relation of World  $\text{CO}_2$  emission and Average temperature rise<sup>(2)</sup>.

### 1.1.2 産業別の CO<sub>2</sub> 排出量

地球温暖化の主要因の一つである CO<sub>2</sub> の排出要因を見てみよう。図 1.2 は世界の CO<sub>2</sub> 排出割合を産業別にまとめたグラフである<sup>(3)</sup>。CO<sub>2</sub> 排出量は発電 42%・工業 19%・輸送 24%の 3 部門で 85% 占めていることが分かる。発電部門では火力発電，工業部門では製鉄，輸送部門では車や飛行機と化石燃料を利用してエネルギーを得て賄っている分野が多く存在している。地球温暖化の原因とされる CO<sub>2</sub> を排出削減するためには化石燃料から脱却が必要不可欠である。現在，バッテリー分野の発展に伴い工業分野では様々な電動化や自然由来の発電方式への転換が進められている。一方で，使用されているエネルギーを全て自然由来のエネルギーで賄うことが難しいのが現状である。また，化石燃料の中でもガソリンや軽油，ジェット燃料といった液体燃料として利用されているものは体積あたりのエネルギー密度が高いかつ持ち運びが容易であり利便性に優れており，他のエネルギーへ切り替えるのは容易ではない。

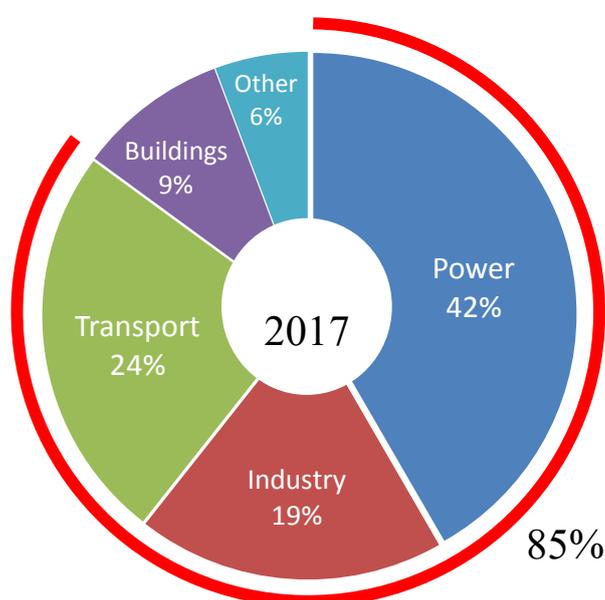


Fig. 1.2. Energy-related CO<sub>2</sub> emissions by sector in the world<sup>(3)</sup>.

### 1.1.3 自動車業界の排出ガス規制

自動車に対する CO<sub>2</sub> 排出量削減規制は年々強化されている。図 1.3 に各国の新車販売に対する CO<sub>2</sub> 排出量削減規制の推移と今後の目標を示す<sup>(4)</sup>。図中，縦軸は 1km あたりの CO<sub>2</sub> 排出量を表しており，実線は既に決定された規制値，破線は今後の目標値を表している。図を見ると，2000 年から先進国，発展途上国問わず，どの国においても CO<sub>2</sub> 排出量の規制は強化されていることがわかる。厳しい規制を課している EU では，2000 年時に 170g/km であった規制値が 2010 年では 140g/km，2021 年には 100g/km を下回る規制値が設けられている。また，その後も，CO<sub>2</sub> に対する規制は留まることなく 2030 年度には，およそ 60g/km という厳しい目標が立てられている。また，この厳しい目標に対して他国も追従していくと考えられており，自動車のさらなる熱効率の向上や CO<sub>2</sub> 排出の原因となっている化石燃料への依存度を下げる試みがなされている。

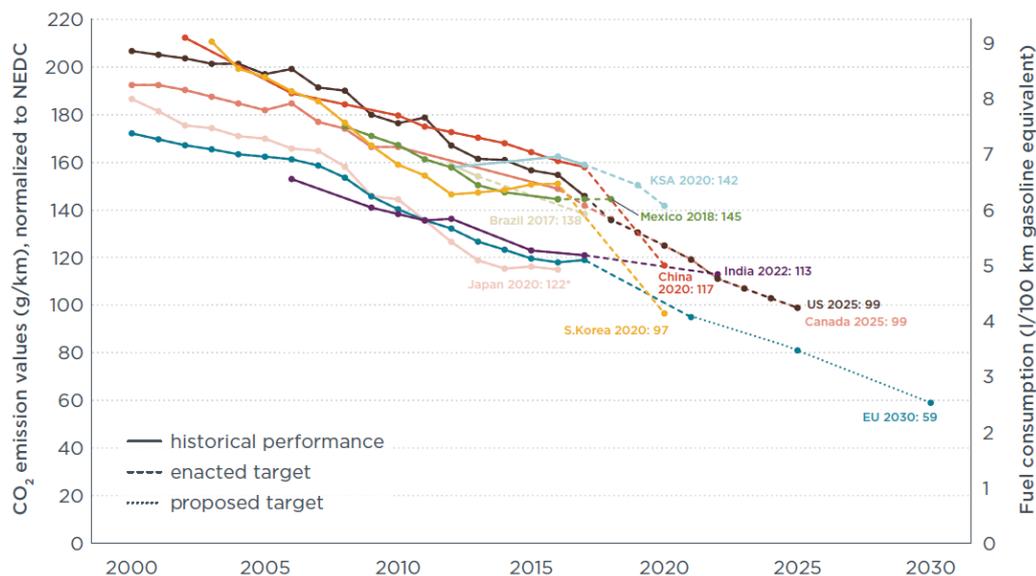


Fig. 1.3. Comparison of global CO<sub>2</sub> regulations for new passenger cars <sup>(4)</sup>.

#### 1.1.4 今後の新車販売台数の推移とその内訳

図 1.4 に今後の乗用車の新車販売台数の推移を示す <sup>(5)</sup>。自動車の販売台数は 2020 年から 2050 年に至る間に倍増すると予測されておりその台数は 2 億台とも言われている。その内訳を見ると、化石燃料に 100%依存しているガソリン車やディーゼル車の販売割合は 2020 年時には 8 割程度占めているのに対し 2050 年度には依存率が 10%程度と大幅な減少が見込まれている。それに対して増加するのがガソリンやディーゼルとモータを利用した HV 車であり、これらが 5 割程度を占める。すなわち 2050 年度にお

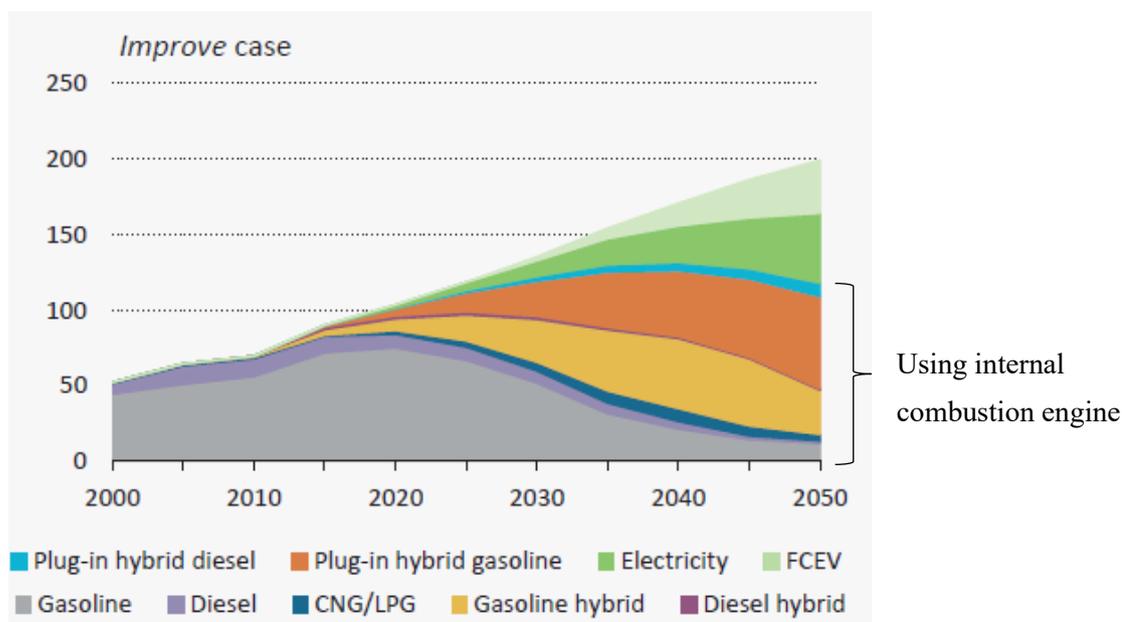


Fig. 1.4. Annual sales change for new passenger cars <sup>(5)</sup>.

いても内燃機関から動力とする自動車が6割を占め、販売台数という観点からみると2020年度よりも俗化すると予見されている。2050年度に80%ものCO<sub>2</sub>排出量を削減する目標に対し、6割の自動車が内燃機関搭載していることから、自動車の電動化に加え、内燃機関の高効率化および化石燃料に取って代わる代替燃料への転換が必要である。

### 1.1.5 バイオ燃料の動向

バイオ燃料は使用時にCO<sub>2</sub>を発生させるが、その原料となる植物は空気中のCO<sub>2</sub>を吸収しO<sub>2</sub>として排出するため実質的なCO<sub>2</sub>排出量はゼロ、すなわち、カーボンニュートラルな燃料と言われており、CO<sub>2</sub>排出量削減のための一つの解決策として注目されている。現在、エタノールや脂肪酸メチルエステル（FAME：Fatty Acid Methyl Ester）が利用されており、エタノールはガソリンに、FAMEは軽油に混合して利用されている。しかし、これらのバイオ燃料は含酸素燃料であることから発熱量が乏しく、酸化安定性が悪い。加えて、FAMEについては炭素鎖が長いことから低温流動性が悪いため、エタノールやFAMEは単一での利用に向かず、多くの場合、既存のガソリンや軽油に対して20%以下の配分で混合利用されるためCO<sub>2</sub>の大幅な削減効果は小さい。また、これらのバイオ燃料の原料は、菜種やパームなどの可食物植物であり食糧問題とも競合が懸念されている。このように現在のバイオ燃料は食糧問題や本質的なCO<sub>2</sub>削減には及ばないという問題点がある。こうした問題を解決するため、現在注目を集めているのがヤトロファや藻類といった非可食物バイオマスである。

表1.1に各バイオマスのオイル生産効率を示す<sup>(6)</sup>。表から、単位面積あたりから得られるオイル量の少ないバイオマスでは現在のエネルギーを賄おうとすると、それを維持する費用が必要となるためバイオマス原料として使用するのは不適である。先述した食糧問題と競合しない非可食物の原料には、ヤトロファや藻類が該当する。特に藻類では、藻類内にため込む油脂の生成効率が非常に高く、1haの土地で培養した時のオイル生産量がパーム等と比較して、10~100倍と優れており、次世代のバイオ燃料の原料として注目を集めている。

Table 1.1. Oil production efficiency of each biomass <sup>(6)</sup>.

Raw materials	Oil production [L/ha/year]	Area required to meet oil deman [×10 <sup>6</sup> ha]	Ratio for the area under tillage on the earth [%]
Corn	172	28343	1430.0
Rapeseed	1190	4097	206.7
Coconut	2689	2577	130.0
Palm	5950	1813	91.4
Jatropha	1892	819	41.3
Algae 1	136900	36	1.8
Algae 2	58700	86	4.2

バイオ燃料の原料の変化に加え、燃料の生成方法も変わりつつある。現在はバイオマスから得られた油脂に対し、エステル交換反応を行い、トリグリセリドをグリセリンと FAME に分解した際の FAME 部分が自動車用燃料として利用されている (図 1.5)。この手法に対して、現在、油脂に対して水素化改質反応を行うものが注目を集めている (図 1.6)。油脂に水素化処理を行うことで、直鎖構造を有するノルマルアルカンが生成され、さらに燃料の低温流動性を向上させるため、異性化処理を行う。こうした方法で生成された燃料は、ノルマル (直鎖構造)、イソ (枝分かれ構造) のアルカン (パラフィン) のみで構成される燃料となり、FAME と比較して酸化安定性、低温流動性が優れていることから、既存燃料と混合せずに単体での利用が期待されている。化石燃料を 100%置き換えることができれば、本質的に CO<sub>2</sub> 排出量削減できる可能性がある。

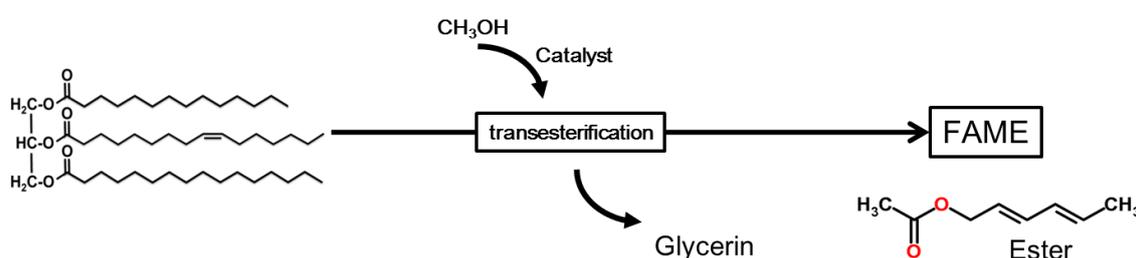


Fig. 1.5. How to generate FAME.

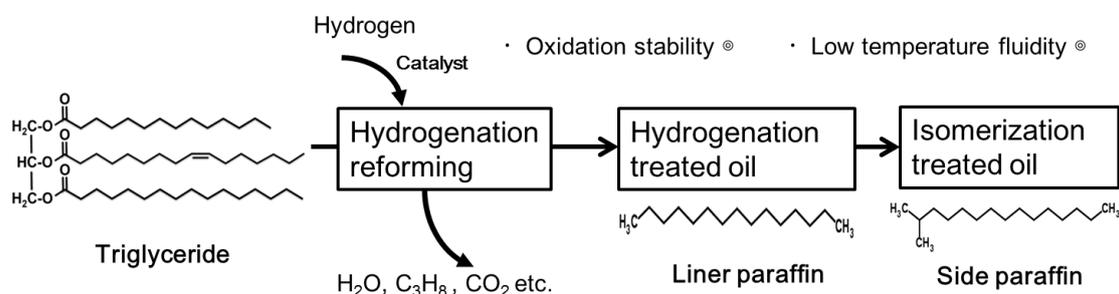


Fig. 1.6. How to generate next generation biofuel.

### 1.1.6 近年の内燃機関開発

近年、製造業では、モデルベース開発 (MBD: Model Base Development) と呼ばれる手法が取り入れられている。机上での開発を精度よく行うことにより、時間・金銭的コストの高い実物での評価を削減し開発の効率化が図られている。自動車を構成する多くのコンポーネントに対して適応されており、内燃機関もその一つである。内燃機関の筒内燃焼を数値計算で再現しようとするとは様々なモデルが必要となる。吸排気バルブの開閉、吸排気ガスの流動、インジェクターからの噴霧モデル、燃料の詳細反応モデルなど多岐に渡っている。燃料の組成は、数百種類の化学種が混在されていると言われており、全てを網羅することは現時点では不可能である。また、数百種類の化学種全てを考慮すると計算負荷が膨大になるため開発期間の面から観ても好ましくない。そのため、各燃料の代表成分の中から数種類を選択

して構成されたサロゲート燃料（模擬燃料）が利用されている。自動車用エンジンの熱効率を高める方法の一つは適切なタイミングで燃料を燃やすである。ここでの適切なタイミングとは、SIエンジンであれば回転数やピストン位置に左右され、最も仕事を得られる上死点近傍で瞬時に燃焼を完了することが求められる。この時、の火花点火機関の場合、燃焼の完了時間はエンジン筒内の流動や火炎伝播速度が制御因子となる。また、近年、ディーゼル燃焼や実用化が試みられている HCCI 燃焼や PCCI 燃焼は、ピストンの圧縮により燃料を自着火させる。ディーゼル燃焼では、噴霧後すぐに圧縮開始するため噴霧された液体燃料がガス化する物理的過程が着火に対して大きな影響を与える。一方、HCCI 燃焼や PCCI 燃焼は均一な可燃性混合気を作り出すことを目的としているため気相での化学反応が重要因子となる。

### 1.1.7 着火遅れ期間

着火遅れ期間とは、燃料が着火するまでの時間であり、自動車エンジンの燃焼制御において非常に重要なパラメータの一つであり、物理的着火遅れ期間と化学的着火遅れ期間の二つに大別することができる。エンジン燃焼における物理的着火遅れ期間はインジェクターから液体燃料が噴霧されてから気化し空気と混合して可燃混合気を形成するまで時間を指し、化学的着火遅れ期間は燃料が着火する環境（高温高圧場）が整ってから燃料が実際に急激な発熱反応を示すまでの遅れ時間を指す。以降、本研究での着火遅れ期間は化学的着火遅れ期間を指すので注意されたい。

図 1.7 に燃料が着火に至るまでの OH および温度履歴を示す。燃料が高温高圧条件下におかれると時間経過とともに OH の割合が上昇し、温度が微増した後 OH の割合が減少する。OH が最初にピークをとる時間を、冷炎と呼び、この期間では冷炎反応が支配的である。この冷炎反応では、連鎖分岐反応によって大量に生じた OH ラジカルと、アルデヒド( $\text{CH}_2\text{O}$ )が反応し、発熱反応を生じている。また、その後の熱炎反応による、急峻な OH と温度の上昇を伴う時間を熱炎と呼ぶ。この冷炎と熱炎のそれぞれ両方が必ず起こるわけではなく、燃料の分子構造や温度に依存する。冷炎反応は、圧力条件に左右されるが一般的に 1000K 以下の比較的低温で冷炎は生じ、特に、ノルマルアルカンでは強い冷炎反応が生じると言われている。

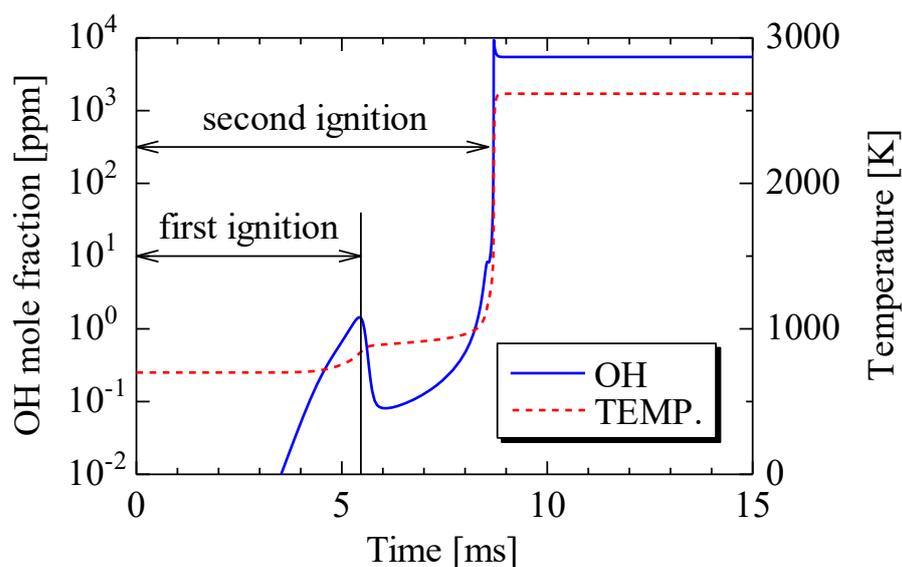


Fig. 1.7. Temporal variation of temperature and OH\*.

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 炭化水素燃料の燃焼特性

炭化水素燃料は、最も身近にあるエネルギー源の一つである。家庭用のガスや自動車など日常生活に頻繁に使用されている。炭化水素燃料は、アルカンやアルケンといった単結合や二重結合で構成されるものやシクロアルカンやベンゼンといった環状構造を持つものなど多種多様の化学種が該当する。これらを効率よく燃焼させることにより無駄なくエネルギーを取り出すことが求められている。

効率の良い燃焼を行うためには、その炭化水素燃料の燃焼特性を十分に理解した上での制御が必要不可欠である。炭化水素 (HC) の研究において、その化学反応特性に関する研究が幅広く行われてきた。特に自動車や飛行機など実用機に用いるガソリンや軽油、ジェット燃料に関する研究が盛んにおこなわれている。例えばガソリンでは、SI エンジン筒内燃焼を再現するために着火遅れ期間や層流燃焼速度に関する研究がなされている。SI エンジンの性能を引き出すために高温高压化での燃焼を行うとノッキングなどの異常燃焼から強い圧力波が発生しエンジンピストンや点火プラグに深刻なダメージを与える

(7)。このノッキングは火花点火によって形成された火炎が筒内を伝播しきる前に筒内末端部の未燃ガスが自着火することにより発生すると言われており、条件によっては到達圧 10MPa を超えるスパーノックが発生するとされている (8-10)。そのため、燃料の着火遅れ期間や層流燃焼速度の本質的な理解は SI エンジンのノッキングを抑制し、エンジンの性能向上に貢献する。

実ガソリンの着火遅れ期間の測定は、アメリカの標準ガソリンである RD387 を対象にいくつかの研究グループが行った (11-13)。しかし、このような実ガソリンを対象とした研究は少ない。これはガソリンの組成が数百の化学種から構成されており、ガソリンの原料である石油の採掘場所や精製方法により組成が異なる定量的な評価が難しいためである。そこで、ガソリンを模擬したサロゲート燃料による検証が進められている。基本的なサロゲート燃料は実ガソリンの代表成分で構成され、ノルマルヘプタン、イソオクタン、シクロアルカン、トルエンなど多様な化学種が使用される (14)。なかでも、ノルマルヘプタンとイソオクタンから成る PRF や PRF にトルエンを加えた TPRF に関する着火遅れ期間の測定がなされた (15-17)。層流燃焼速度に関しても同様にサロゲート燃料を対象とした測定がなされている (18,19)。

着火遅れ期間や層流燃焼速度はより効率的な燃焼を目指す上で特に重要な燃焼特性である。これに加え、近年では燃焼後の未燃炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 NO<sub>x</sub>、粒子状物質 (PM・PN) に対する関心も高くなっている。例えば、Sarathy らによって、ガソリン相当燃料にアルコールを添加することにより HC や CO の排出が抑制され燃焼効率を改善することが示された (20)。また、一般的に排ガス中の NO<sub>x</sub> と煤についてはトレードオフの関係にあり、両方を同時に低減することが難しいとされている。Zhou ら、軽油に対して 2 フェニルエタノールやシクロヘキサエタノールを点火することにより NO<sub>x</sub> と煤の両方を低減できる可能性を示した (21)。

このように現在の燃焼に関する研究は燃焼前後を踏まえ総合的になされている。また、近年のバイオ燃料の精製方法が多様化しており、精製方法によりアルカンやアルケンなどから環状物質まで様々な燃料が提案されており、既存のガソリンや軽油の燃焼特性を維持あるいはそれを超えるような燃料をデザインできないかと模索されている。

## 1.2.2 アルカン燃料の着火特性

先述した通り、次世代バイオ燃料の候補の一つは、飽和炭化水素であるアルカン（パラフィン）のみで構成された燃料であり、構成されるアルカンの多くは高分岐・低分岐の枝分かれ構造を有する<sup>(22,23)</sup>。アルカン燃料に関して、着火遅れ期間の測定が多くなされている。測定の一例を表1.2に示す。表1.2には、対象燃料と圧力温度条件に加えて測定に用いた装置を記述した。表中のSTおよびRCMはそれぞれ衝撃波管（ST: Shock Tube）と急速圧縮装置（RCM: Rapidly Compression Machine）を表している。表を観ると、常温でガスとして存在するメタンCH<sub>4</sub>～ブタンC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>までについては多くの測定例がある。炭素数の多いアルカン燃料は、燃焼反応時に自身の炭素が切断され、必ずCH<sub>4</sub>～C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>などの低炭素アルカンを経由する。これら低炭素アルカンの着火遅れ期間に関する研究は、全ての炭化水素燃料の着火遅れ期間を理解する上で土台となる。そのため、燃料の着火性を再現するために用いられる化学反応機構においてもCH<sub>4</sub>～C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>はベースメカニズムとされ、今なお研究が進められている。また、液体燃料に該当する炭素数5以上のアルカンに関しても多くの研究がなされている。しかし、その多くは直鎖構造を有するノルマルアルカンを対象としたものであり、枝分かれ構造を持つ化学種の着火遅れ期間の測定例は極めて少ない。表1.2に示したように枝分かれ構造を持つ化学種の着火遅れ期間に関する研究はモノメチルアルカンやジメチルアルカンなど低分岐のアルカン燃料に限られており高分岐アルカンに関する実験的研究はなされていない。

Table1.2. Ignition delay time of Alkanes.

Fuel	Condition	Apparatus	Ref.
CH <sub>4</sub> , n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	10-40atm, 700-1650K	ST	[24]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1-6atm, 1330-1550K	ST	[25]
CH <sub>4</sub>	1-10atm, 1350-1850K	ST	[26]
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1-5atm, 1100-2100K	ST	[27]
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15-35atm, 660-1100K	RCM	[28]
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10-20atm, 600-1700K	ST, RCM	[29]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> isomers	15atm, 600-1000K	ST, RCM	[30]
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> isomers	700-900K	RCM	[31]
2,4-dimethylpentane(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	1-3atm, 1300-1500K	ST	[32]
2,5-dimethylhexane(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	10-40atm, 1100-1500K	ST	[33]
2-methylheptane(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	20atm, 650-1400K	ST	[34]
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	3-15atm, 650-1400K	ST	[35]
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2-15atm, 650-1300K	ST	[36]

## 1.2.3 分子構造と着火遅れ期間

化学種は同じ組成式で表記されても構造が異なる構造異性体が存在するものがある。この構造異性体は化学種を構成する炭素数Cが増えるにつれて爆発的に増加する。図1.8にブタノール ( $C_4H_9OH$ ) 構造異性体を示す。ブタノールの異性体は全4種存在し、これら4種全ての着火遅れ期間を Yasunaga らが測定を行った<sup>(37)</sup>、図1.9に Yasunaga らの測定した各ブタノールの着火遅れ期間を示す。図1.9をみると *ter*-ブタノールの着火遅れが他のブタノールに比べ大幅に長くなっていることが分かる。この結果は、分子の構造により着火遅れ期間が大きく変化することが端的に示されている。先述した通り、枝分かれ構造を持つアルカン燃料の着火遅れ期間の測定は非常に少なく、低分岐のアルカン燃料に限られており、高分岐アルカンの着火遅れ期間が測定された例はない。高分岐アルカンは次世代バイオ燃料に含まれる可能性があるため、その分子構造の違いが化学反応に対してどのように影響を与えているのかという知見は必要不可欠である。

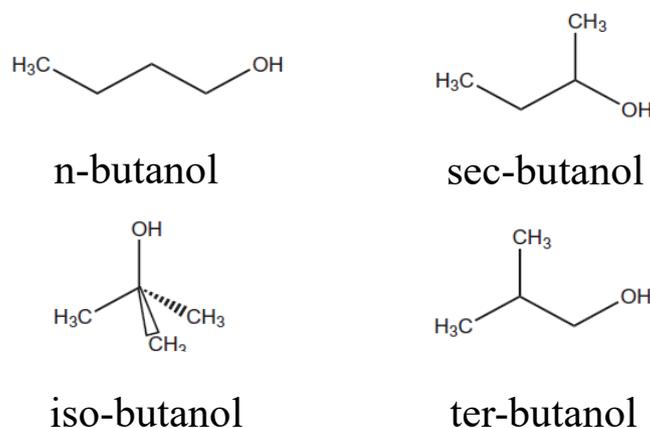
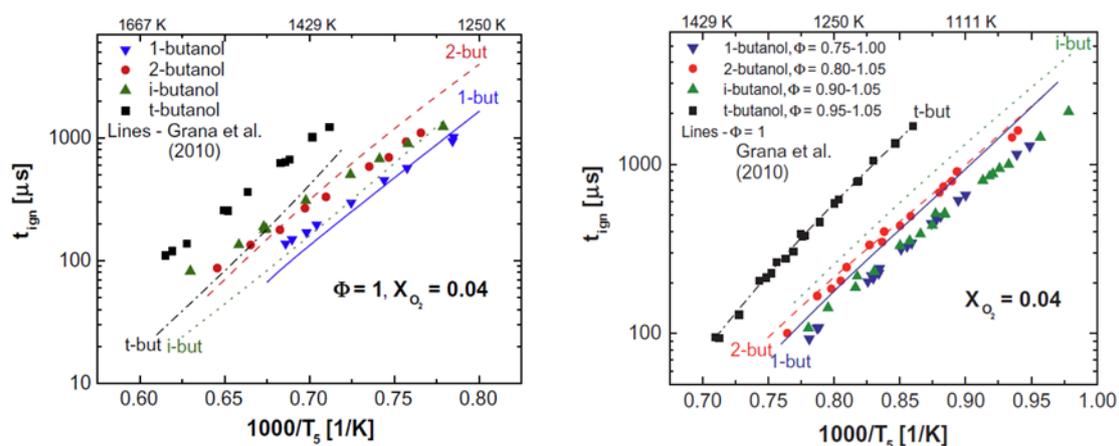


Fig. 1.8. Butanol isomers.

Fig. 1.9. Ignition delay of butanol isomers<sup>(37)</sup>.

### 1.2.4 詳細反応機構

燃料の着火特性や火炎伝播特性を再現するためには、化学反応や輸送現象を忠実に再現した詳細反応機構が必要となる。詳細反応機構は、膨大な化学反応をいくつかの階層に分類し、各階層を積み上げていくことで再現性の良い反応機構が構築される。特に反応において重要な化学種 ( $\text{HO}_2$  や  $\text{HCO}$ ) は多様な反応経路が存在し燃焼特性を左右する。加えて、多くの炭化水素燃料は炭素数 C1~C4 の化学種を経由し最終的に  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成することから、C1~C4 の化学種は詳細反応機構の中でも基盤となる位置づけにあり、多くの関連した反応機構が提案されている<sup>(38-42)</sup>。

自動車用燃料などの反応メカニズムは先述した C1~C4 のベースメカニズムを対象とする化学種を追加することで構成される。例えば、ガソリンサロゲート燃料として利用されている PRF はノルマルヘプタン ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) とイソオクタン ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) からなるが、PRF の反応機構を構築する際はこれらの燃料が C1~C4 の化学種に分解する部分を追加すればよい。これは、燃料の詳細反応機構を効率的に提案することやモデルに関わる化学種や反応数を最小化するのに有効である。

産業規模の大きく、比較的炭素数の多い自動車や航空業界ではたくさんのサロゲート燃料が開発された<sup>(43-45)</sup>。ガソリンのサロゲート燃料として最も有名なものとして PRF が挙げられ長年利用されてきた。一方、2種の燃料から構成される PRF はあくまで実ガソリンの着火特性を表す指標であり、着火特性もある特定の温度域でしか再現することができなかった。近年では、ノルマルヘプタン/イソオクタンに対してさらにトルエン/2-メチルブタン/2-メチルヘキサン/n-ブタン/1-ヘキセン/1,2,4-トリメチルベンゼン/シクロペンタンを加えた9種の化学種から構成される FACE ガソリン<sup>(46)</sup> やノルマルヘプタン/イソオクタン/トルエン/ジイソブチレン/メチルシクロヘキサンの5種で構成される SSR<sup>(47-48)</sup> など着火特性だけでなく火炎伝播速度やガソリンの物理特性まで表現できるような燃料が提案されている。このように既存の化石燃料を完全に再現するために、単一燃料の燃焼特性や物理特性の理解は有益である。

### 1.3 本研究の目的

環境問題やエネルギーセキュリティの観点から、化石燃料の代替燃料が求められている。バイオ燃料は100%化石燃料に取って代わり、既存の機器の機構を変更することなく利用できる Drop-in fuel としての利用が期待されている。バイオ燃料はその精製方法により様々な化学種から構成されるが、各化学種がどのような燃焼特性を示すか、また、種々の化学種が混在時にどのような燃焼特性になるのか未解明な部分が多い。

本研究では、次世代バイオ燃料の一つとされる脂肪酸を水素化、異性化処理をして精製された、様々な分子構造が混在するアルカン（パラフィン）燃料に注目し、アルカンの分子構造が燃料の燃焼特性に与える影響について解明すべく、研究を開始した。

#### (1) アルカンの炭素鎖の長さとは着火特性に与える影響

炭素鎖の異なる直鎖アルカンの着火特性について高温高圧場における報告は多く存在する。一方、直鎖アルカンは低温条件で特徴的な着火性を示すことが知られているが、低温時の着火特性に関する研究は少ない。本研究では炭素数 C7, C9, C12 の直鎖アルカンの着火遅れ期間を測定し比較した。

#### (2) アルカンの構造異性体とは着火・火炎伝播特性に与える影響

アルカン燃料の異性体に関する報告はモノメチルアルカンなどの分岐が少ないものに限られており高分岐のアルカン燃料の着火特性および火炎伝播特性を測定した事例はない。本研究では様々な異性体が存在するノナン ( $C_9H_{20}$ ) をメインターゲットとし、分岐数の異なるノルマルノナン、モノメチルオクタン、ジメチルヘプタン、テトラメチルペンタン、それぞれの着火特性の測定およびノルマルノナンとテトラメチルペンタンについては層流燃焼速度の測定を行い、分子構造が着火遅れ期間へ与える影響について考察した。

#### (3) 分子構造の異なるアルカンが混在した際に燃料の着火特性に与える影響

次世代バイオ燃料の一つとされる燃料が種々の分子構造を持つアルカンで構成されることから、燃焼特性の異なるアルカン燃料を混合した際に着火特性へ与える影響を調査する。混合する燃料は先述した(1)、(2)の結果を踏まえ、炭素数 C9 と C12 の燃料に絞り、それらを組み合わせ着火遅れ期間を測定し比較した。また、実ガソリンを代用するにはどのような燃料組成が望まれるのかを検討した。

## 1.4 本論文の構成

本論文は全6章で構成される。

第1章では、本研究に関連した社会背景を述べた上で、バイオ燃料の動向および、それらを構成する化学種の燃焼特性の関する研究動向について紹介した後、本論文の目的と構成について述べる。

第2章では、着火遅れ期間の測定手法としてメジャーな衝撃波管を取り上げ、その欠点とされる試験時間の短さを克服するために新たに開発した衝撃波管について、その詳細と機能検証について記述する。

第3章では、アルカン燃料の炭素鎖および分子構造の違いが着火遅れ期間に与える影響を解明することを目的として、①ノルマルアルカンの炭素鎖による着火遅れ期間の測定、②複数の構造異性体を有するノナン ( $C_9H_{20}$ ) に着目し、ノルマルノナン、2メチルオクタン、2,4ジメチルヘプタン、2,2,4,4テトラメチルペンタン (メチル基の数が0, 1, 2, 4) を対象とし着火遅れ期間を測定し比較を行った。また、ノナン構造異性体については、現存する詳細化学反応モデルを用い0次元計算と比較した後、反応経路解析、感度解析を行い着火遅れ期間に影響を与えている因子について述べる。加えて、複数の燃料を混合した際に影響について記述する。対象は、C9からノルマルノナン、2メチルオクタン、2,2,4,4テトラメチルペンタン、C12からノルマルドデカン、2,2,4,6,6ペンタメチルヘプタンとし、各種燃料を混合し炭素鎖および構造異性体が着火遅れ期間に与える影響について述べる。

第4章では、第3章に引き続きノナン構造異性体に着目し、最も着火遅れ期間に差の生じたノルマルノナンと2,2,4,4テトラメチルペンタンに2つの化合物を対象に層流燃焼速度を測定した結果について述べる。また、詳細化学反応モデルで計算した1次元計算結果と比較を行い、層流燃焼速度に影響を与えている化学反応について言及する。

第5章では、本研究で得られたアルカン燃料の着火遅れ期間および層流燃焼速度の結果から、アルカン燃料の組成を制御することでガソリン代替燃料としての利用可能性について述べる。

第6章では、本研究で得られた結論について記述する。

## 第2章 衝撃波管

### 2.1 着火遅れ期間の測定

着火遅れ期間の測定には、主に衝撃波管 (Shock Tube) や急速圧縮装置 (RCM: Rapid Compression Machine) が用いられる。衝撃波管は一般的に図 2.1 に示すような直管構造を有しており、高压室と低压室で構成される。2室は樹脂フィルムあるいは金属薄膜で隔てられており、高压室には高压ガス (駆動気体)、低压室には低压ガス (被駆動気体または試験気体) が充填される。この状態で2室を隔てた膜を破膜されることにより2室の圧力差から衝撃波が形成され低压室側を伝播する。衝撃波により誘起され低压ガスは昇温昇圧されナノオーダーで高温高压場を作り出すことができることから、高温高压場の反応を精度高く評価することが可能である。しかし、試験時間が主に高压室の長さによって制限され、試験時間が非常に短いという欠点がある。全長 (高压管+低压管) 10m の衝撃波管の持続時間は長くとも 10ms 程度であり、測定可能な試料や条件が限定されてしまう。

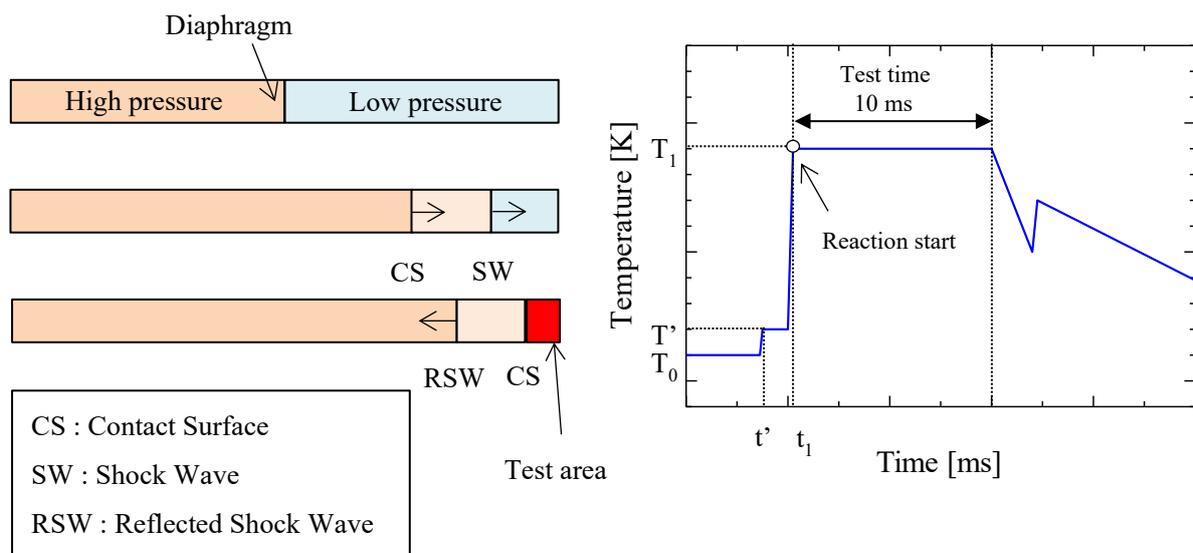


Fig. 2.1. Temperature history of Shock tube.

一方、急速圧縮装置 (RCM) は単気筒のピストンエンジンのような構造を有しており (図 2.2)、試験ガスを充填した閉区間をピストンで圧縮すること試験室を昇温昇圧し、高温高压場での試験ガスの反応を観測する装置である。ピストンを上死点で静止させる機構を取り入れることで長時間、高温高压場を維持することが可能であるが、圧縮の際に数 ms~数 10ms の時間を要し、ピストンが上死点に達するまで時々刻々と温度・圧力が上昇することから、数 ms の着火遅れ期間の測定は不可能である。また、10ms~20ms 程度の着火遅れ期間に対しては圧縮時間に要したことによる温度・圧力変動の影響、100ms 以上の長い着火遅れ期間に対しては壁面からの熱損失の影響を受けるため数値計算と比較する際にこれらの擾乱を考慮する必要がある。

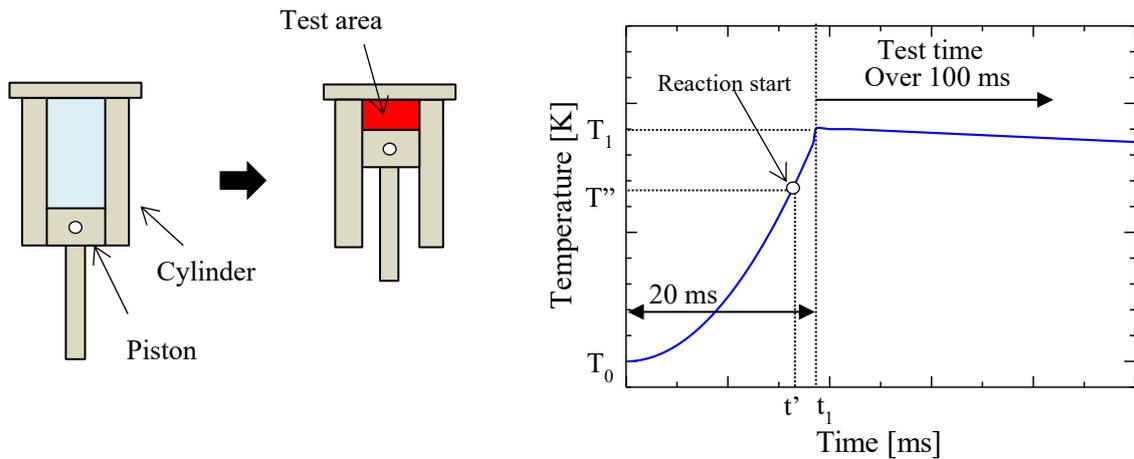


Fig. 2.2. Temperature history of Rapid compression machine (RCM).

以上を整理すると、衝撃波管と急速圧縮装置の着火遅れ期間の測定レンジは図 2.3 のようになる。図 2.3 より、10~20ms の着火遅れ期間を精度よく測定することが難しいことが分かる。自動車エンジンでは、上死点付近での燃焼室内温度が 900K 程度のため、900K 以下の着火遅れ期間の長い領域に対して高精度な反応モデルが求められる。

本稿では、この点を考慮し、より測定精度の高い衝撃波管を用いて着火遅れ期間の測定を行った。また、衝撃波管の欠点である持続時間（試験期間）の延長および測定精度の向上を目的に新規に衝撃波管の開発を行った。本研究で用いた衝撃波管の詳細な仕様については 2.3 節で述べる。

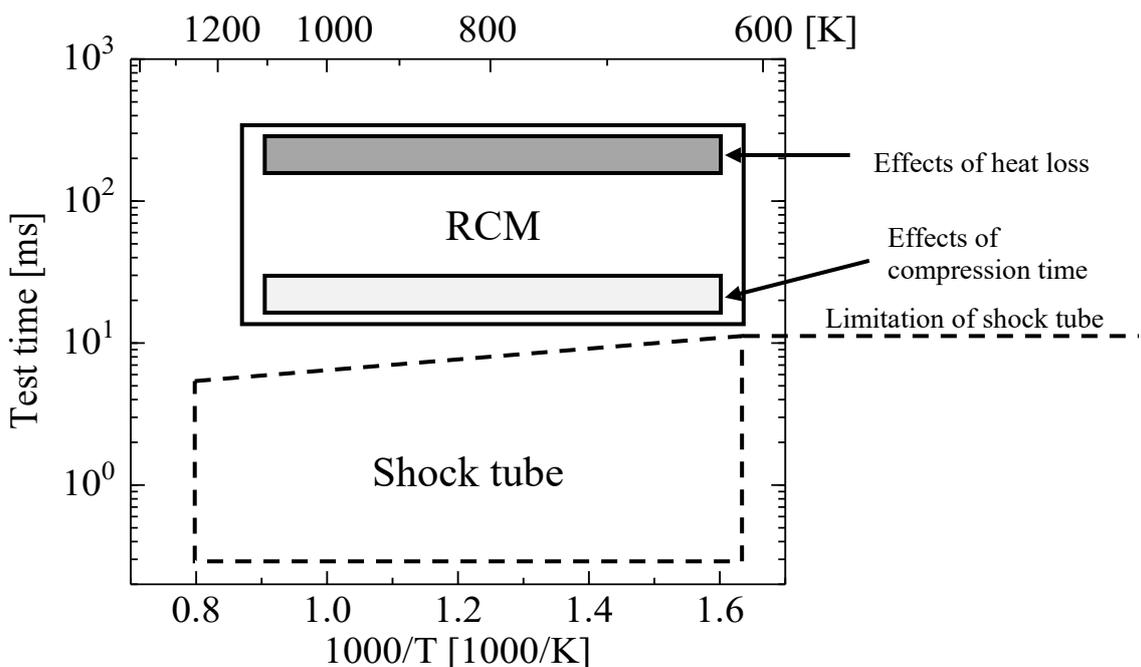


Fig. 2.3. Measurement range of ignition delay time using Shock tube and RCM.

## 2.2 衝撃波管の試験時間

本研究で用いた衝撃波管を説明する前に衝撃波管で得られる試験時間について簡単に説明する。衝撃波管は、前節で説明した通り衝撃波を容易に生じさせることが出来る装置である。長い管を隔膜で仕切り、一方に高圧ガスを封入し (Driver section)、もう一方に低圧ガスを封入する (Driven section)。そして、この隔膜を圧力差もしくは撃針で破膜することで、高圧ガスが急激に膨張し、低圧ガスが圧縮される。これによって、低圧ガス側に衝撃波を伝播させることができる。図 2.4 に衝撃波管内での流れと温度の概略図を示す。低圧管初期状態領域を①、高圧管初期状態領域を④、入射衝撃波背後を②、反射衝撃波背後を⑤、接触面背後を③とする。各領域における状態量や流速等にはそれぞれ添え字をつけて表すこととする。図 2.4 に示すように、入射衝撃波、反射衝撃波の通過に伴い温度は急峻に上昇する。燃焼実験には、最も高温高圧場を得ることのできる反射衝撃波通過後の領域⑤を利用する。一方、前節で述べたように衝撃波管で得られる時間は非常に短く何も考慮せずに破膜前のガス組成を決定すると領域⑤を維持できる時間は 2ms 未満である。これに対し、tailored 条件と呼ばれる手法を取り入れガス組成を決定することで試験時間を 10ms 程度まで延長することができる。また、この時の試験時間を決定する因子として最も影響があるのが膨張波 (Expansion fan) である。膨張波が高圧管管端部で反射し、領域⑤へ侵入することで tailored 条件が崩れ温度・圧力が低下する。よって、衝撃波管の試験時間を延長するには反射膨張波が領域⑤へ到達する時間を遅らせることが有効である。方法として、A.膨張波の速度を遅らせる、B.膨張波の伝播距離を長くすることが考えられる。膨張波は音速で伝播するため音速の小さい気体を高圧管に用いることが有効であるが、高圧ガスの組成は試験時の到達圧力・到達温度の要件から決定されるため A の手法は取れない。B の伝播距離を長くするには高圧管を延長することが有効であるが、現状 10ms 以上の試験時間を得るには低圧管と合わせて 10m 以上の非常に長い装置を設計する必要があるが、装置を置くスペースの関係から利用が限られてしまう。そこで我々は衝撃波管を折り返し、省スペースで長い試験時間を得られる衝撃波管の開発を行った。

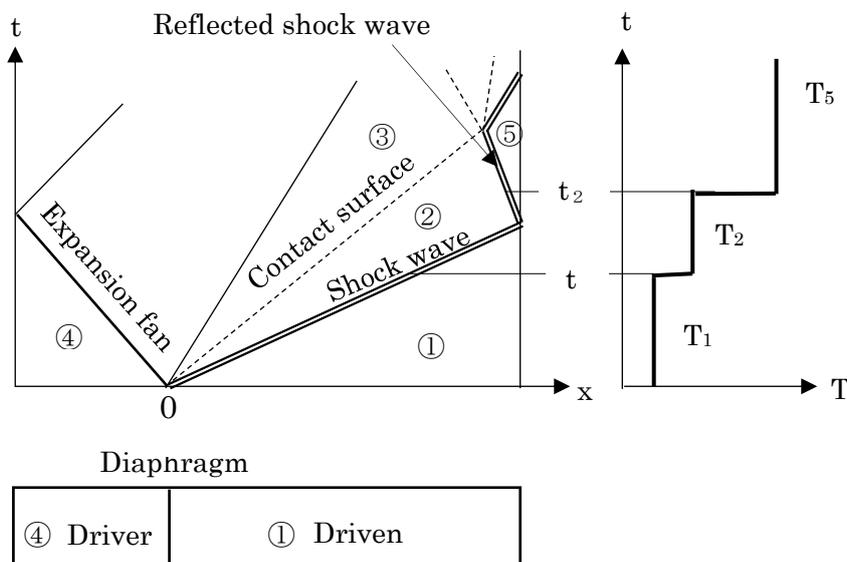


Fig. 2.4. Flow and temperature in shock tube.

## 2.3 衝撃波管の仕様

本研究で用いた衝撃波管の図 2.5 に示す。図 2.5 を見て分かる通り、本研究で用いた衝撃波管には折り返し構造を取り入れた。高圧管と低圧管を直方体の柵を介して繋ぎ、衝撃波管管内管路長 19m の衝撃波管を 11m のスペースに納めた。また、この衝撃波管通常の 2 領域の衝撃波管とは異なり、大きく 3 つの区間に分けられる。図 2.5 に示されているように Driver section (Driver section: 高圧室)、 Buffer section (Buffer section: 低圧室)、 Test section (Test section: 低圧室) の 3 区間に分けた。なお、Driver section と直方体の柵には高圧ガス、Buffer section および Test section には低圧ガスを充填する。即ち、通常の衝撃波管で Driven section と呼ばれている箇所が本衝撃波管の Buffer section と Test section にあたる。各区間の内径は 57.3mm で、管長は Driver section 10m, Buffer section 8.4m, Test section 0.6m となっている。2.3 節では、本研究で用いた衝撃波管の詳細を記述する。

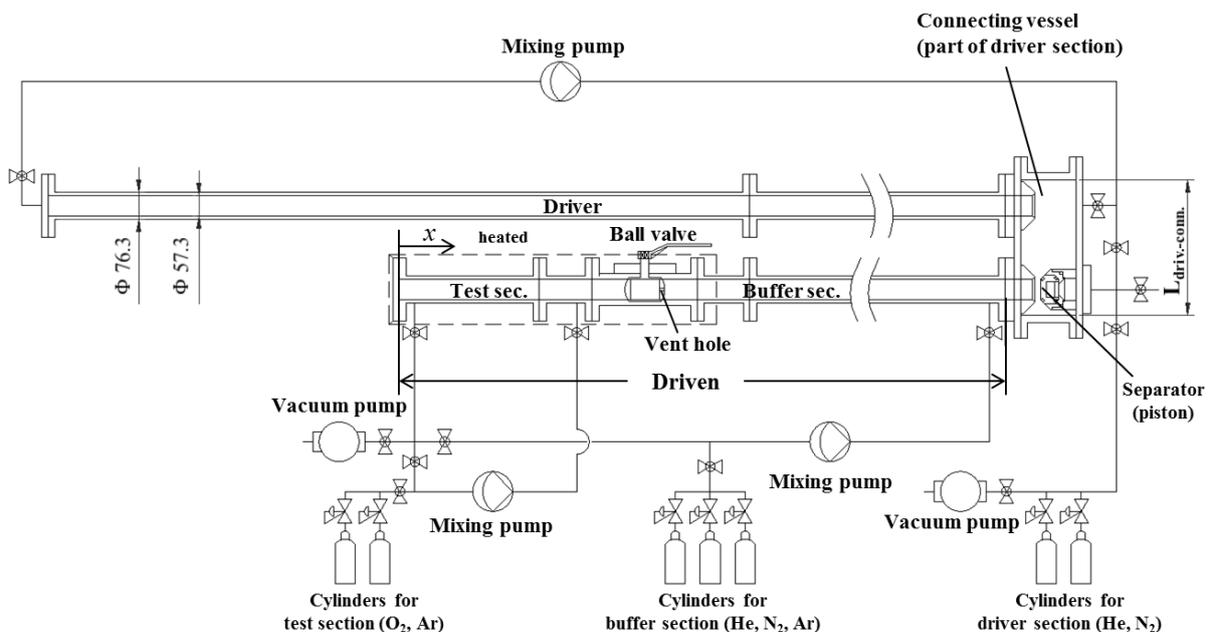


Fig. 2.5. Schematic of shock tube facility.

### 2.3.1 無隔膜法

衝撃波管による衝撃波形成方法は隔膜方式と無隔膜方式 2 つに大別される。隔膜方式は、一般的にフィルムや金属膜を用い高圧室と低圧室を隔て、隔膜に針を刺して破き衝撃波を形成させる方法である。隔膜の破け方により実験値にバラつきが生じるほか、破膜時の破片が衝撃波管内を汚染し、圧力センサに影響を及ぼすためメンテナンスが必要となる。これらの欠点を解消するため、本研究で用いた衝撃波管には無隔膜方式を採用した。我々が製作した衝撃波管では高圧室と低圧室をピストンで隔て、ピストンを瞬時に開くことにより衝撃波を形成させる。実験データのバラつきや破膜による汚染の解消に成功し、メンテナンスフリーでの繰返し実験が可能である<sup>(49)</sup>

50). 図 2.5 に示したように、管内経路長 19m の装置を折り返すことで装置を 11m 程度の空間に納めることを可能とした。折返しには図 2.6 のように直方体の柵を使用している。

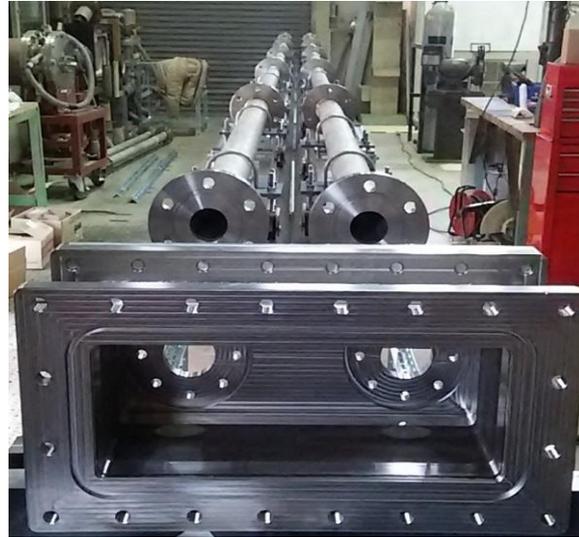


Fig. 2.6. Experimental apparatus appearance.

図 2.7 に衝撃波管の折返し柵内に設置したピストン機構による衝撃波形成原理を示す。図 2.7 (a)では、ピストンで高圧室と低圧室を隔てた衝撃波形成前の状態を表している。ピストンとピストンが納められている外輪にはピストンが動作する程度に隙間が空いておりピストンを滑らかに動かすためにシリコンオイルを塗っている。衝撃波形成前の状態は、ピストン内部の空間と高圧管は繋がっており、ピストン内部には高圧管と充填したものと同組成のガスを同圧充填される。図 2.7(a)に示すようにピストン内部と高圧場と低圧管内の低圧場の差圧からピストンが強く押し

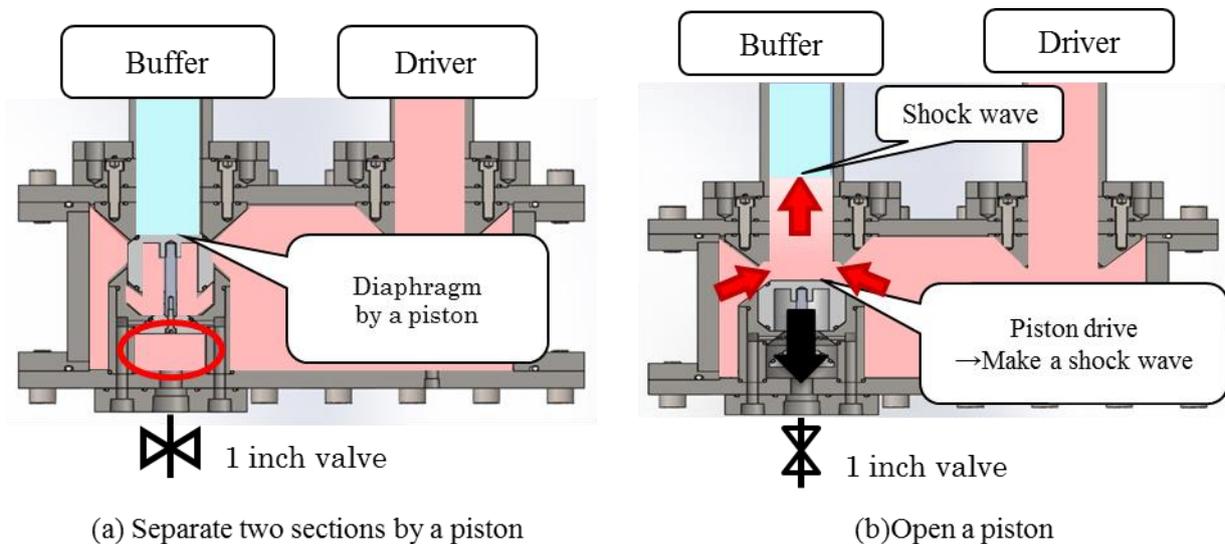


Fig. 2.7. Non-diaphragm system by a piston.

付けられるため、高圧管と低圧管を隔てることが可能となる。この状態から、ピストン背部の1インチバルブを勢いよく開放する(図2.7(b))することで、ピストン内部の圧力が急低下され、ピストン側面の高圧場とピストン内部に圧力差が生まれるため、ピストンは1インチバルブ側へ勢いよく動き、高圧管と低圧管を隔てるものがなくなるため、高圧管内の高圧ガスが低圧管内へと流入し衝撃波が形成される。

### 2.3.2 反応体積抑制法 (CRV method)

低圧管の長い衝撃波管での着火遅れ期間の測定では、Remote Ignition と呼ばれる衝撃波管特有の予期しない現象が発生することが報告されている<sup>(51)</sup>。Remote ignition について一般的な衝撃波管を用いて説明する。図2.8(a)に従来型の衝撃波管 (Conventional Shock Tube 以降 Conventional) で生じる Remote ignition のイメージを示す。Conventional は高圧管と低圧管の2領域からなっており、高圧管と低圧管の隔てている隔膜を除去することで衝撃波が形成され低圧管内を伝播していく。このとき、図2.8(a)に示したように衝撃波形成前のABC点は反射衝撃波が通過した時にそれぞれ低圧管管端部からA (2cm)、B (50cm)、C (100cm)に位置する。また、高圧管側から低圧管管端に向けて衝撃波が伝播するため、ABC点では、図2.8(b)のような温度履歴が得られると考えられる。仮に低圧管内に可燃性ガスが充填されていたとするとガスの着火は、図2.8(b)の実線で表したように高温になるタイミングの早いA点から順に着火する。しかし、低圧管が長い衝撃波管で試験を行う場合、A点ではなく、管端から離れたC点の方が先に着火することがある。この現象を Remote ignition と呼ぶ。Remote ignition が生じる理由としては、主に、低圧管が長いことにより入射衝撃波による昇温昇圧にさらされる時間が長くなることが挙げられる。また、低圧管を昇温するような試験条件では、低圧管を長くしたことにより温度の不均一性も原因の一つであると考えられる。Remote ignition が生じてしまうと、その着火による圧力波が計測部に到達することで圧力波形が乱れてしまうため、正確な着火遅れ期間の測定が出来なくなる。

本研究では沸点の高い燃料も対象としており、燃料を気化させるために燃料充填時の温度を高める必要がある。そのため、Remote ignition を防ぐ対策を行う必要があった。Remote ignition を防ぐ方法としてCRV法 (Constrained Reaction Volume method) がCampbellらによって提案されている<sup>(51)</sup>。CRV法はRemote ignition の防止と反応体積を抑えることで反応時の圧力上昇を防ぐことを目的としている。図2.9にCRV法の概略図を示す。CRV法では低圧管にBuffer Sectionを導入し、このBuffer Sectionに不活性ガスを封入することでTest Sectionの体積を減らし、反応体積を抑える。これにより、先述したRemote Ignitionを解消することが出来る。高圧管と低圧管はConventional Shock Tubeの場合と同様に隔膜等で仕切られている。低圧管はバルブ等を用いることで、Buffer SectionとTest Sectionに分けられており、Buffer SectionとTest Sectionの圧力は等しく状態しておかなければならない。この初期状態の時のTest Sectionの長さを $L_1$ とする。高圧管と低圧管の間の隔膜を破ると、衝撃波が低圧管内を伝播していく。この時、高圧管内のガスは低圧管内へ向けて膨張していくので、Bufferガスはそれによって圧縮されながら、低圧管の管端方向へ向けて押されていく。このBufferガスの圧縮移動によって、Testガスも圧縮され、Testガス存在領域の長さは最終的に $L_5$ まで短くなる。この $L_1$ と $L_5$ の間には次式に示すような関係式が成り立つ。

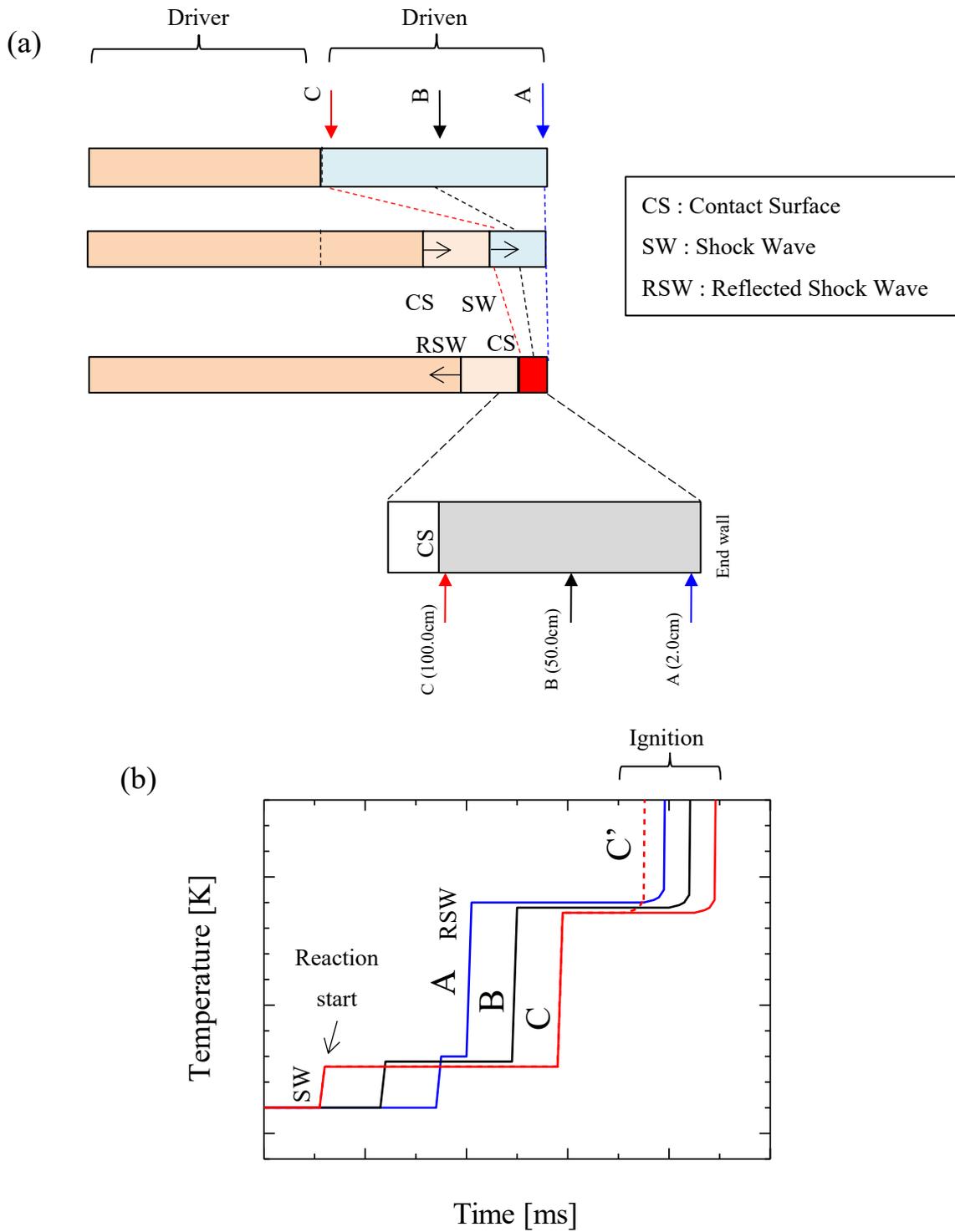


Fig. 2.8. Conventional shock tube(a) and temperature history of shock tube in case of the remote ignition(b).

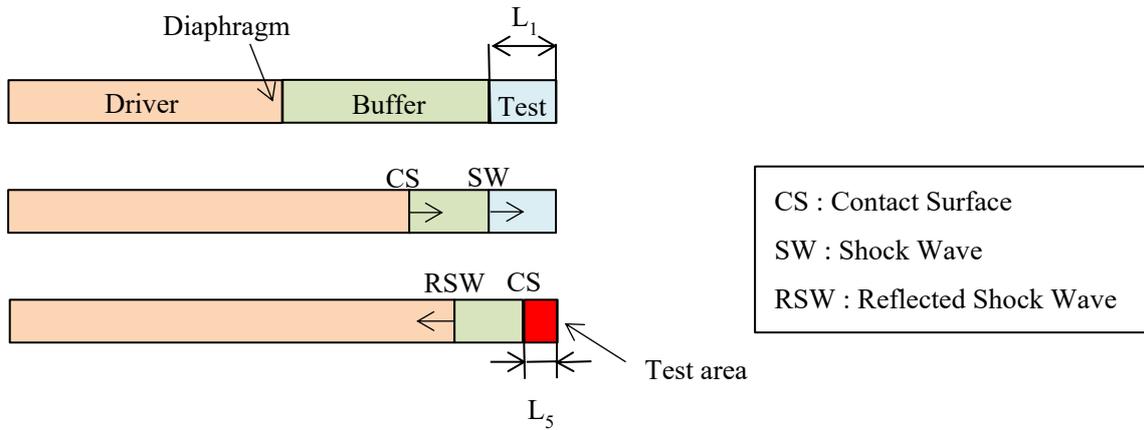


Fig. 2.9. CRV method image

$$L_5 = L_1 \frac{\rho_1}{\rho_5} = L_1 \frac{T_5 P_1}{T_1 P_5} \quad (2-1)$$

以上より，反応体積を制限することが可能であり，前述のような着火遅れの測定に影響を及ぼす原因を取り除くことが可能となる。

本研究で使用した衝撃波管は，CRV法を取り入れるべく，Buffer section と Test section をメタルタッチ式ボールバルブ（東洋高圧社製）で仕切っている（図 2.10）。ボールバルブを閉じた時にボール内の圧力と Buffer section の圧力を合わせるため，ボールの buffer 側には直径 1cm の小さな穴が空けてある。

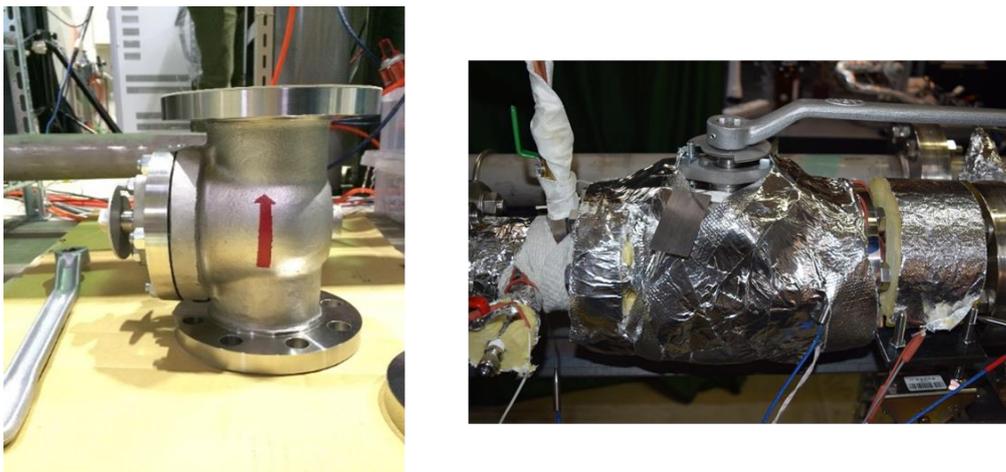


Fig. 2.10. CRV ball valve.

## 2.3.3 混合装置システム

本実験では、Driver section, Buffer section, Test section でそれぞれ異なった混合気を使用する。実験条件により混合気の組成が変わるため、各条件の混合気をどのように準備するかという課題があった。大容量タンク内や衝撃波管内にガスを充填した後、拡散混合が終了するのを待つという対応策が一般的であるが、拡散混合が完了するまで数時間～1 日程度放置する必要がある。よって、繰り返し実験や複数条件での実験が困難であったが、我々は衝撃波管に混合装置を組み込むことでこの問題を解決した。

Driver section に使用する高圧ガスには He/N<sub>2</sub> 混合気を用いる。混合気の He と N<sub>2</sub> の割合は試験条件により適切な割合にする必要があるため、試験ごとに適切な He/N<sub>2</sub> 混合気を作成している。混合にはエアープンプを使用した。しかし、エアープンプは通常、図 2.11 に示すようにエアープンプ本体と外気との差圧やエアープンプ内での圧力差に耐えられず破損してしまう。本研究においても、高圧ガスは 15 気圧程度となるため例外ではない。そのため、図 2.12 に示すような工夫を行った。まず、エアープンプと外気との圧力差に関しては、エアープンプを高耐圧性のステンレス製容器に封入することによりエアープンプの周辺圧力をエアープンプ内の圧力と同圧になるようにした。また、エアープンプ内の圧力差については図 2.12(b) に示すようにバイパス回路を用いてエアープンプ入口・出口で圧力差が生じないように工夫した。その結果、Driver section の混合装置には耐圧 20 気圧の容器に安永エアープンプ製のエアープンプ AP-80F を封入したものを使用した。このポンプは最大流量 80 L/min まで出力することが可能である。

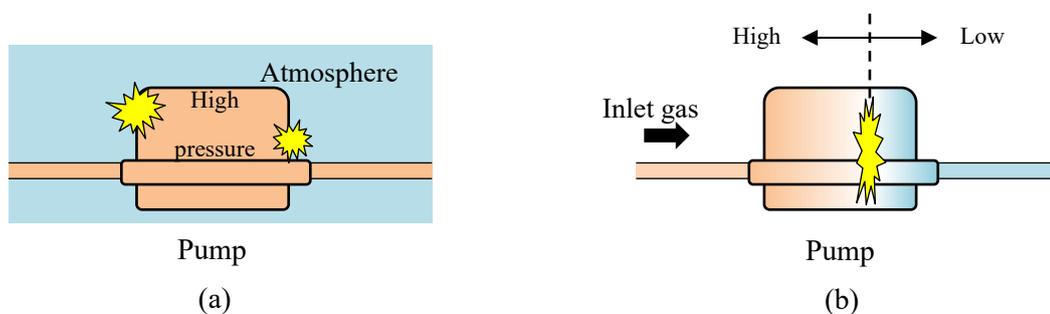


Fig. 2.11. Case of pump breakage.

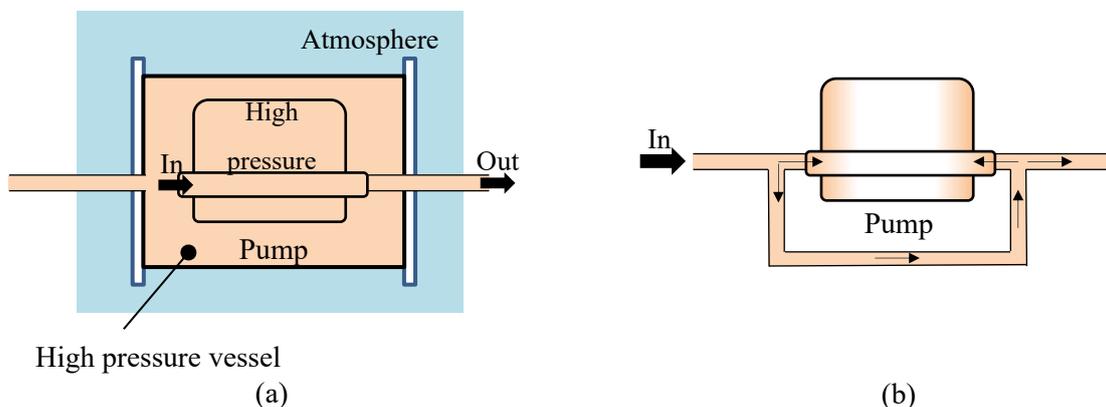


Fig. 2.12. Situation where the pump can be operated normally.

Driver section の混合ガス封入手順を図 2.13 に示す。前述したように高圧ガスには He/N<sub>2</sub> 混合気を使用する。まず、混合ガス充填時は図 2.13(a)に示すように全てのバルブを開口して充填する。これにより装置内の圧力差が生じなくなる。充填するガスは分圧法により、試験条件に沿った、He および N<sub>2</sub> を立て続けに充填する。高圧ガス充填後、混合装置を起動し、He/N<sub>2</sub> を均一に混合する。このとき、無駄な流路が生まれないようにバイパス回路を閉じて行う (図 2.13(b))。予備実験の段階で He/N<sub>2</sub>(50/50)標準ガスと本混合装置で作成した He/N<sub>2</sub> 混合気で同等の衝撃波が形成できるか試験を行った結果、30 分程度混合することで He/N<sub>2</sub>(50/50)標準ガスと同様の衝撃波が得られることが分かっている。これにより、一般的な拡散混合に頼った方法に比べ、劇的に混合時間を短縮することができるようになり、1 日で行える実験回数および様々な条件での実験を行うことが可能となった。

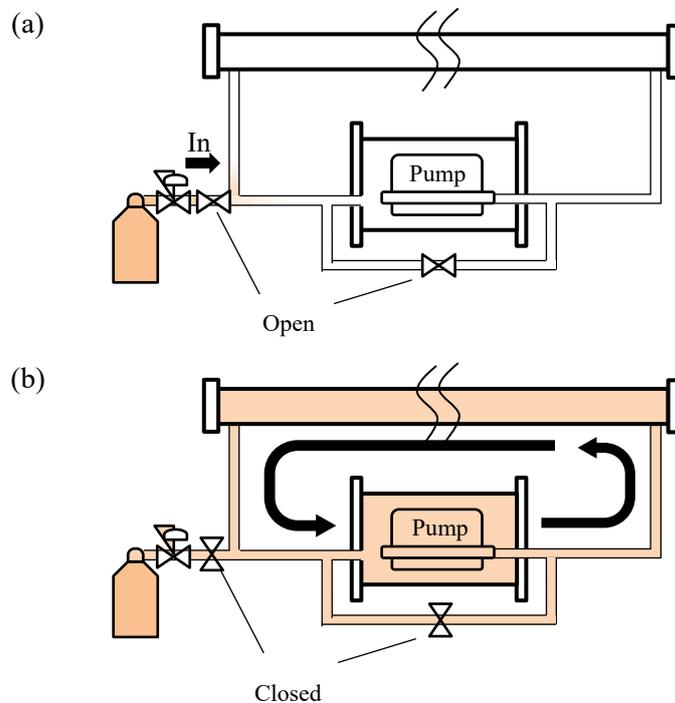


Fig. 2.13. Image of mixing in the shock tube.

#### 2.3.4 燃料の供給

本研究で取り扱う燃料の一つドデカン ( $C_{12}H_{26}$ ) は、炭素数 12 のパラフィン燃料であり、沸点が高い。ノルマルドデカンの蒸気圧曲線を図 2.14 に示す<sup>(52)</sup>。本実験で燃料を供給する Test section 内の圧力は最大で 200kPa である。Test section 内に混合気を充填する際、酸素濃度 21%、当量比 1 の条件下における燃料の分圧は約 1.6kPa であるが、図 2.14 より常温では供給した燃料が気化しないことが分かる。このことより、Test section に燃料を充填するために Test section を十分に加熱する必要がある。加熱にはリボンヒータを用いた。リボンヒータは温度調節器に接続されており、温度を一定に保つ。衝撃波管の低压管本体は 120°C、配管の銅パイプも同様に 120°C で加熱し、燃料の凝縮を防いだ。温度測定には K 型熱電対を用いており、Test section 管端部の複数個所を常にモニタリングしている。Test section の管内温度は±3K 以内に納まっている。

燃料の供給は Test section に直接液体燃料を供給することで行った。Test section に燃料供給口を設けた。供給口はセプタム端子により塞がれており、衝撃波管内が負圧になると十分な気密を保持する。さらに、燃料供給口と衝撃波管内はボールバルブで隔てており両者は燃料充填時以外完全に分断されている。燃料の注入はマイクロシリンジ (100 $\mu$ l) にて行った。作業手順は以下の通りである (次ページ, 図 2.15 参照)。

1. 衝撃波管内を真空ポンプで引く (この時ボールバルブは閉じている。)
2. 指定供給量の燃料を充填したシリンジをセプタム端子に差し込む。
3. ボールバルブを開き, 燃料を注入する。
4. ボールバルブを閉じた後, シリンジを引き抜く。

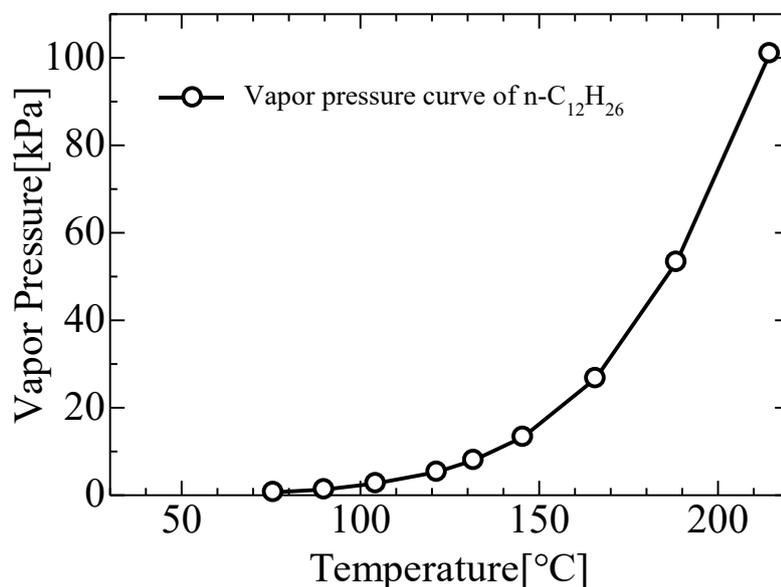


Fig. 2.14. Vapor pressure curve of dodecane

### 2.3.5 測定システム

計測部外観を図 2.15 に示す。本研究では圧力の測定にピエゾ式圧力センサ (PCB 製: PIEZOTRONICS MODEL 102B06) を使用しており, 管端部, 管端から 5cm, 15cm の箇所に設置している。また, 管端部には観測窓 ( $\phi$ 10mm の石英ガラス) が設置されており, その窓を介して, 干渉フィルタ (中心波長 306.0nm) を介して検出器 (THORLABS, PDA#&A-EC) で OH の自発光を測定している。圧力および OH シグナルはオシロスコープ (IWATSU 製: DS-5524, 1GS/s, 200MHz) で記録した。圧力信号はアンプ (PCB: MODEL 482C SERIES SENSOR SIGNAL CONDITIONER) を介して, OH シグナルは直接オシロスコープに接続されている。以下, 各々の詳細を説明する。

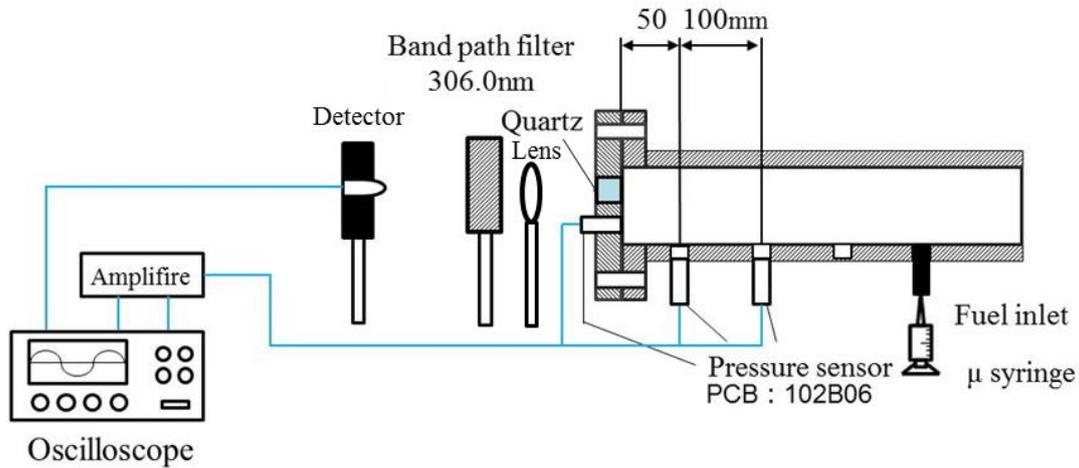


Fig. 2.15. Measurement system of test section

### 2.3.5a 入射衝撃波速度の測定

入射衝撃波速度は、測定部の最終到達圧力、最終到達温度を理論的に計算する際に必要なパラメータである。入射衝撃波速度の測定には Test section の閉管端から 50mm, 150mm の箇所に設けられているピエゾ式圧力センサ (PCB:102B06) の使用し、オシロスコープで記録する。図 2.16 に入射衝撃波通過時の圧力波形を示す。衝撃波は図 2.15 の右側から管端部に伝播し、管端から 150mm の位置の圧力センサ, 50mm の圧力センサ, そして管端の圧力センサという順に通過する。管端に到達した際、衝撃波は管端で反射し、反射衝撃波が管端から右側に向け伝播していく。

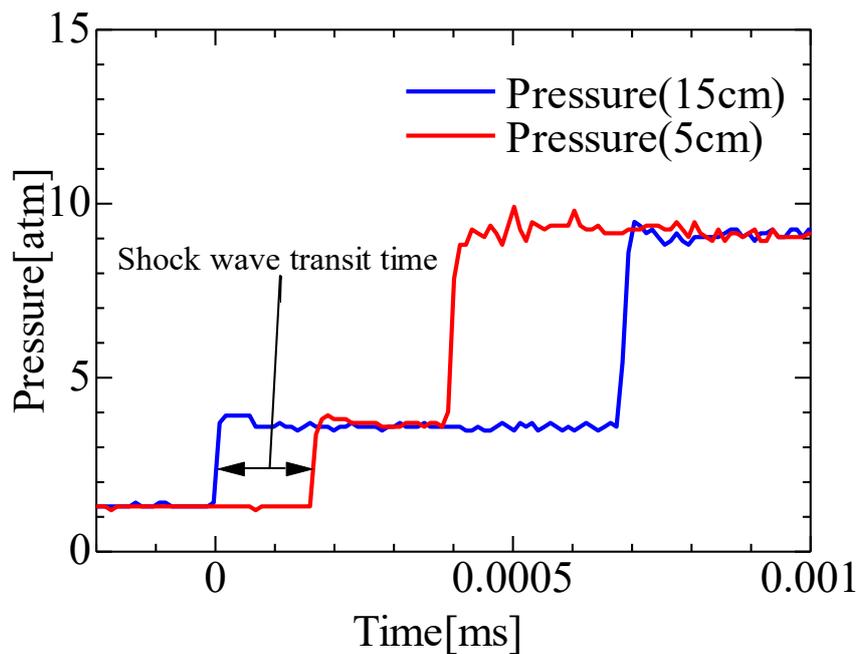


Fig. 2.16. Incident shock wave velocity

図 2.16 中、青線 (Pressure (150 mm)) の一度目の圧力立ち上がりが、入射衝撃波通過後の圧力上昇であり、二回目の立ち上がりが反射衝撃波通過時の圧力上昇である。2 点で圧力上昇を観測し、センサ間の距離を衝撃波通過時間 (立ち上がり時間の差) で除することにより入射衝撃波速度  $W_s$  を算出できる。

$$W_s = \frac{150 \text{ mm} - 50 \text{ mm}}{t_2 - t_1} \quad (2-1)$$

ここで、 $t_1$  は管端 150mm の圧力センサに入射衝撃波が通過する時刻、 $t_2$  は管端 50mm の圧力センサに入射衝撃波が通過する時刻とする。

### 2.3.5b ラジカルの自発光の検出

燃焼現象において、火炎は化学発光と呼ばれる発光を伴う。一般的な火炎において反応帯では一時的に多くの中間生成物が生成されており、その中には電氣的に励起された状態のものが多く含まれている。これらの励起されている原子や分子、ラジカルは不安定で安定化するためにエネルギー準位を下げる際に、近紫外から可視波長帯にかけてバンドスペクトルを出す。これを化学発光と呼び、燃焼反応の検出に広く用いられている。

OH ラジカルは燃焼反応において重要な役割を果たし、近紫外の波長 280nm と 310nm 付近に強いバンドスペクトルを出す。OH ラジカルは寿命が長く、燃焼ガス中に広く分布するが、炭化水素の火炎では、その発光は、



となる反応で生じた励起状態にある OH ラジカル(\*は励起状態を表す。) が、 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  遷移する際に発する (0,0), (1,0), (1,1) バンドの発光が中心である。図 1.7 に示したように、炭化水素の着火における、OH モル濃度は、冷炎・熱炎において OH のモル濃度が増大している。そこで、着火時の OH ラジカルによる発光を捉えるため、衝撃波管の低圧管の管端付近に可視化用窓を設け、バンドパスフィルタを用いることで特定の波長 (例えば OH ラジカル: 306nm) のみを透過することで、OH 自発光を測定することができる。

OH の自発光強度からも着火遅れの測定することができる。Test section 閉管端のフランジ中心に内径 10mm の窓ガラスを設置し、内部の自発光を観察することで着火遅れを測定できる。窓ガラスを通過した光はバンドパスフィルタを介した後、検出計にて測定を行う。検出計からの信号は圧力測定に用いたものと同じオシロスコープに出力される。OH の自発光計測するために、燃焼時の自発光を集光レンズで集めた後、バンドパスフィルタを介して、 $306 \pm 10 \text{ nm}$  の光をディテクター (THORLABS 製 PDA#&A-EC) で検出した。

## 2.3.5c 観測窓

図 2.17 に観測窓の構造図を示す。管端には観測窓が設置されており、直径 20mm、厚み 15mm の石英ガラス製である。衝撃波管の観測窓に設計には、衝撃波が端面で反射することを考慮し、ガラス面と金属面が面一になることが求められる。ガラス面と金属面を面一にするため、従来の方法では凸型のガラスを使用していた。しかし、凸型ガラスでは、根元部分に応力が集中することに加え、ガラス面と金属面が直接触れる構造が取られており、高頻度でガラスが破損していた。その欠点を克服すべく、本研究ではテーパ型ガラスを採用している。またフランジには O リング用三角溝を掘り込むことで気密を行っている。観測窓の固定するためにステンレス製の蓋をボルトで留める形を採用しており、さらにガラス部と金属部が直接触れることによるガラス窓の破損を防ぐため、ガラス窓とステンレス蓋の間には厚み 0.5mm のテフロンシートを挟んだ。

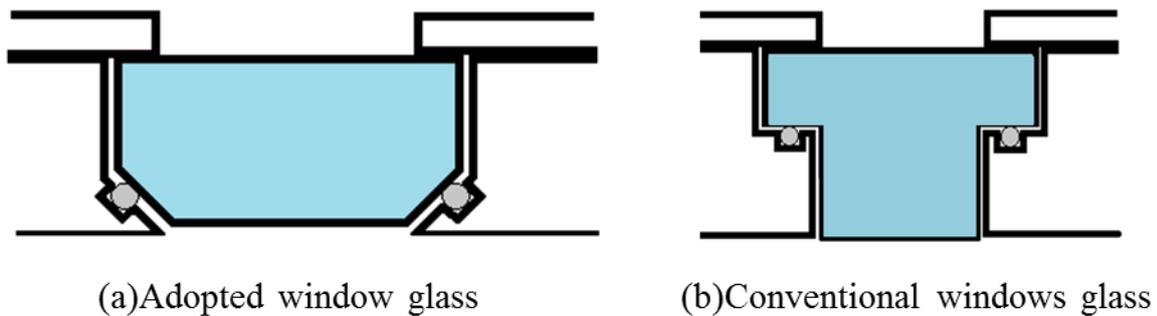


Fig. 2.17. Structure drawing of observation window.

## 2.4 衝撃波管の性能検証

前節では、開発した衝撃波管の詳細について説明した。作成した装置には折返し構造や CRV 法など例の少ない最新的手法を取り入れているため、その効果および衝撃波管としての性能について検証した。

検証内容は、①衝撃波の形成距離、②衝撃波の減衰、③衝撃波管の圧力波の挙動を示した  $X-t$  線図の順に報告する。

### 2.4.1 衝撃波の形成距離

衝撃波管による試験は、高圧ガスと低圧ガスをそれぞれ充填した高圧管-低圧管間の仕切りを取り去ること（本装置の場合、ピストンの開口）で行われる。しかし、衝撃波はすぐに形成されるわけではない。隔膜式、ピストン式であっても、仕切りは徐々に開口していき完全に開ききるまで時間を要する。完全に開ききるまでの間、高圧ガスは低圧管に流入するため、衝撃波が形成される圧力の不連続面は低圧管側に位置する。つまり、ピストンの開口時間が長い場合や低圧管の長さが十分でない場合、適切に試験を行えないため、はじめに衝撃波の形成距離の測定を行った。

#### 2.4.1a 実験条件

衝撃波の測定は圧力センサにより行った。衝撃波が低圧管管内を通過すると圧力が急峻に立ち上がるため、低圧管に複数の圧力センサを設け低圧管全体の圧力測定を行った。図 2.18 に試験環境を示す。検証には2領域の衝撃波管を用いた。高圧管には He/N<sub>2</sub> 混合ガス、低圧管には 21%O<sub>2</sub>/79%Ar 混合気を用いた。圧力センサは低圧管管端部から  $x=0.05, 1.50, 2.50, 3.50, 4.50, 5.50\text{m}$ （ピストン境界から  $3.50, 4.50, 5.50, 6.50, 7.50, 8.95\text{m}$ ）の計6つ設置し、圧力センサの信号をオシロスコープに出力し記録した。

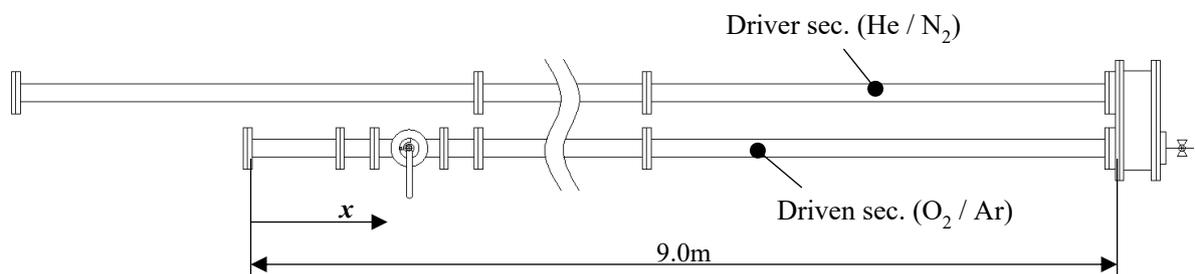


Fig. 2.18. Test condition of shock wave formation distance

## 2.4.1b 実験結果

図 2.19 に衝撃波による圧力変動の結果を示す。図の実線は圧力センサ  $P_a$  から  $P_f$  で得られた圧力の時間変化を示している。図 2.18 に記述した通り、 $x=0.05, 1.50, 2.50, 3.50, 4.50$ , および  $5.50$  m で、 $x$  は被 Driver section の管端部からの距離を表している。図 2.19 の横軸は時間であり、その原点 ( $t=0$  s) は、被駆動部の終点での入射衝撃波の到達時間に対応している。図 2.19 では、センサ  $P_f$  と  $P_e$  (被駆動部の端から遠い) の圧力が  $0.2$  から  $0.4$  MPa まで急激に上昇しているが、その後、 $0.4$  から  $0.6$  MPa までにかけても圧力が徐々に上昇している。このことから、センサ  $P_f$  と  $P_e$  (被 Driver section 管端部から  $4.5$  m,  $5.5$  m) の位置では理想的な衝撃波がまだ形成されていないことが分かる。一方、センサ  $P_d, P_c, P_b, P_a$  (被 Driver section 管端部から  $3.5$  m 以内) では、圧力上昇が急峻に立ち上がっている。このことから、本装置において理想的な衝撃波を得るには最低でも被 Driver section の距離を  $5.5$  m 以上確保する必要がある。本研究で用いた衝撃波管の被 Driver section の長さは  $9.0$  m (Buffer section  $8.4$  m, Test section  $0.6$  m) であるから十分な長さを確保できている。

続いて、図 2.19 で示した圧力プロファイルに基づいて、各センサ間に入射衝撃波の平均速度を計算し、センサ間における入射衝撃波の平均速度の推移を確認した。結果を  $v_{ij}$  [m/s] として表 2.1 に示す。ここで、 $i$  と  $j$  は各センサ位置 a~f に該当する。たとえば、 $v_{ba}$  は圧力センサ  $P_b$  と  $P_a$  の間の圧力波速度となる (図 2.19 を参照)。表 2.1 では、衝撃速度は最初に  $v_{fe}=496.1$  m/s であり、距離とともに増加し、その後、 $540$  m/s でほぼ一定になる ( $v_{dc}, v_{cb}$ , および  $v_{ba}$  は  $543.6$  m/s,  $540.2$  m/s, および  $546.9$  m/s です)。この結果からも、開発した衝撃波管では  $x < 3.50$  m から理想的な入射衝撃波が形成されていることを示されている。

以上を整理すると、実際の着火遅れ期間の試験での圧力測定は被 Driver section 管端部より  $0.05$  m の位置に設置した圧力センサ  $P_a$  が用いるが、この圧力センサでは入射衝撃波の直後に反射衝撃波の通過を観測することが可能であることが検証結果より確認された。

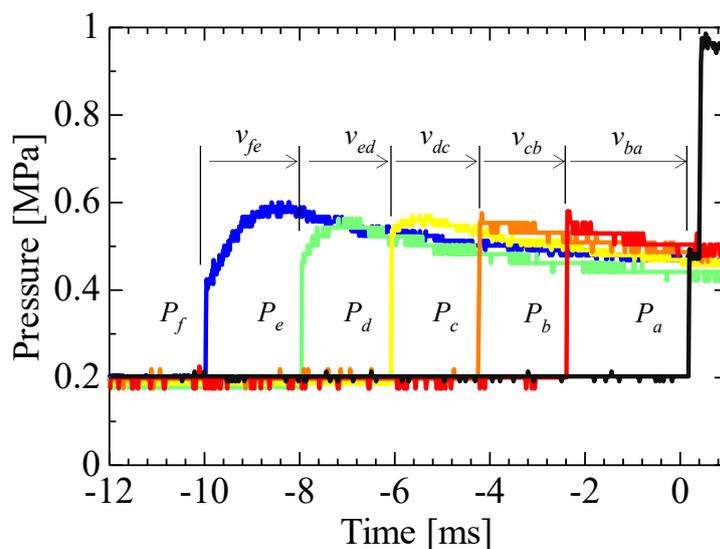


Fig.2.19 Temporal variations of pressure obtained with each sensor of  $P_a$  to  $P_f$

Table 2.1 Positions of pressure measurement and incident shock wave velocity in each section.

Sensor	$P_a$	$P_b$	$P_c$	$P_d$	$P_e$	$P_f$
x (m)	0.05	1.50	2.50	3.50	4.50	5.50
Wave velocity	$v_{ba}$	$v_{cb}$	$v_{dc}$	$v_{ed}$	$v_{fe}$	
m/s	546.9	540.2	543.6	530.5	496.1	

\* x is the distance from the end wall of the test section

#### 2.4.2 衝撃波の減衰

衝撃波の強度を表す指標としてマッハ数  $M_S$  が用いられる。マッハ数は入射衝撃波速度  $W_S$  と試験ガスの音速  $a$  の比で定義することができ、 $M_S$  の値が大きいほど衝撃波の強度が高いことを表す。

$$M_S = \frac{W_S}{a} \quad (2-2)$$

衝撃波管における着火遅れ期間のガス組成については測定対象が決まると自動的に決定される。例えば、対象燃料、酸素濃度、希釈剤、当量比などを決定すると一義的に低圧管のガス組成が決定され、その組成が固定される。そのため、衝撃波の強度は高圧管に充填したガス組成や高圧管と低圧管の圧力比で制御される。本節では、理論式より算出した理論マッハ数  $M_{Sth}$  と実測から得られるマッハ数  $M_S$  の比較を行い、理論内の適切な衝撃波が得られるか否かの検証およびピストンの開口時間の影響を観察するためにピストンの材質を変更した際の影響を確認する。

$$\frac{P_4}{P_1} = \frac{2\gamma_1 M_S^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1} \left[ 1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1} \frac{a_1}{a_4} \left( M_S - \frac{1}{M_S} \right) \right]^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \quad (2-3)$$

##### 2.4.2a 実験条件

実験は、Driver section と Driven section (Buffer + Test section) の2領域で行った。ここで言う2領域とは Buffer section と Test section に同組成・同圧力のガスを充填することを指す。Driver section と Driven section にはそれぞれ Air ( $O_2/N_2 = 21/79$ ) を充填した。Driver section の圧力を5気圧に固定し、Driven section の圧力のみを制御した。Driver section と Driven section の圧力比とマッハ数との関係を示すため  $P_4/P_1$  を5~100の範囲で変化させ、検証を行った。なお、 $P_4/P_1 < 5$  で実験データが存在しないのは、圧力差が小さいと衝撃波が形成されないためである。

### 2.4.2b 実験結果

図 2.20 に入射衝撃波 ( $M_s$ ) のマッハ数の変化を示す。縦軸はマッハ数、横軸は圧力比  $P_4/P_1$  を表している。ここで、 $P_4$  と  $P_1$  は、それぞれドライバーセクションとドリブンセクションの初期圧力を指す。また、図中のプロットは実験的に得られた  $M_s$  の値、実線は理論式より算出された理論マッハ数を表している。図より、実験値  $M_s$  と理論値  $M_{sth}$  の偏差は、 $P_4/P_1$  の低い場合ほとんど表れないことが分かる。そして、 $P_4/P_1$  の増加とともに実マッハ数と理論マッハ数の差は大きくなる。今回の検証で用いた  $P_4/P_1$  範囲では  $P_4/P_1 = 100$  で最大の偏差をとり、その値は 17.2% であった。本研究での着火遅れ期間測定に用いた反射衝撃波背後の到達温度・到達圧力は、実測された入射衝撃波速度からマッハ数から算出している。そのため、狙いの到達温度・到達圧力を得られるように理論マッハ数と実マッハ数の偏差を加味して実験を行った。

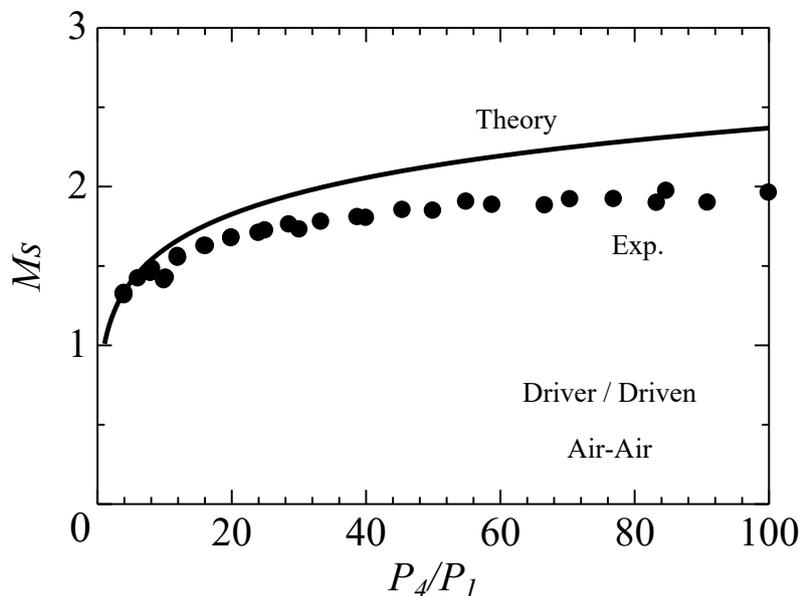


Fig.2.20 Mach number of the initial shock wave with the pressure ratio  $P_4/P_1$  (dots: experiments, line: theory).

### 2.4.3 衝撃波管の試験時間

2.1 節では、衝撃波管の欠点として、試験時間が短いことを取り上げた。開発した衝撃波管はこの試験時間の短さを克服するために製作されており、一般的な衝撃波管の最大試験時間である 10ms 以上の試験時間を確保する狙いがある。ここでは、着火遅れ測定時と同様の試験状態を作り出した時、試験時間がどの程度確保されているのか、また、その試験時間は衝撃波理論から得られるものと比べ妥当なものなのか検証を行った。

#### 2.4.3a 実験条件

今後、着火遅れ期間を測定していくことを仮定して、到達圧力 10 気圧の条件で試験を行った。また、着火遅れ期間は低温域でより長い値を示すため、ここでの検証は低温を狙ったケースを想

定している。先述した通り、本衝撃波管には CRV 法が取り入れられているため、Driver section, Buffer section, Test section の3区間存在し、それぞれ別のガスを充填する必要がある。まず、高圧ガスを充填する Driver section には He/N<sub>2</sub> (45/55) 混合気を充填した。Buffer section は不活性ガスである He/N<sub>2</sub>/Ar 混合気を用い、テイラード条件が成立するように混合比を決定している。なお、テイラード条件の説明については、2.4.3b に記述する。着火遅れ期間を測定する場合 Test section には燃料と酸化剤が充填されるが、ここでは、反射衝撃波通過後の試験時間の挙動を観察するために燃料を入れず、O<sub>2</sub>/Ar (21/79) 混合気を充填した。また、Test section は、着火遅れ期間測定時に燃料が凝縮しないように昇温しているため、本検証においてもその条件と同様の 120°C に昇温している。圧力の測定は図 2.15 に示したように低圧管管端部から 50mm の位置に設置した圧力センサを用いた。

### 2.4.3b テイラード条件

持続時間とは、反射衝撃波の通過に伴い高温高圧領域が作り出され、この高温高圧状態が維持できる時間のことを指す。着火遅れ時間の測定にはこの持続時間が非常に重要になってくる。もし、燃料の着火遅れ時間よりも持続時間が短いと燃料が着火する前に高温高圧状態が解消され、着火遅れ時間を測定することが出来なくなってしまう。そこで持続時間を延ばす方法として、テイラリングという方法が存在する。以下にテイラリングの詳細と理論を説明する。

通常の影響波管を用いた着火実験では、高圧管と低圧管のガス組成が異なる。従って、反射衝撃波は接触面で異質媒体へ侵入することになる。この時に、高圧管側のガス組成と低圧管側のガス組成の違いによって接触面で生じる反射波が異なる。このガス組成を表す指標を音響インピーダンスといい、この値を制御することによって生じる反射波を変えることが出来る。テイラリングを行う際には前述の通り、高圧管側の組成、低圧管側の組成が影響するため、接触面を挟んだ両側の音響インピーダンスを考えればよいことになる。この各領域における音響インピーダンスは次式 (2-4), (2-5) 式で表わされる。

$$I_{G2} = \frac{1}{a_2} \sqrt{\gamma_2 \left\{ (\gamma_2 + 1) + (\gamma_2 - 1) \frac{p_2}{p_5} \right\}} \quad (2-4)$$

$$I_{G3} = \frac{1}{a_3} \sqrt{\gamma_3 \left\{ (\gamma_3 + 1) + (\gamma_3 - 1) \frac{p_2}{p_5} \right\}} \quad (2-5)$$

上式中における添え字はそれぞれ図 2.21～図 2.23 に示す領域を表している。図 2.21～図 2.23 において 0A を入射衝撃波、0B を接触面、AB を反射衝撃波、BD を接触面で生じた反射波、BE を反射衝撃波との干渉後の接触面、BC を接触面との干渉後の反射衝撃波とする。(領域①,②,③,⑤は図 3.21～図 3.23 内に示した領域と対応する。新たに接触面で生じた反射波の後方領域を⑥、接触面を通過した反射衝撃波の後方を領域⑦とする。)



には、 $u_5=u_6=u_7$ ,  $p_5=p_6=p_7$ の関係が成り立ち、接触面BDは瞬間的に静止し、反射衝撃波背後の高温高圧静止気体が保たれる。従って、テイラリングを行った際の持続時間は、反射衝撃波の通過から高圧管の管端で反射した膨張波の波頭が到達するまでの時間となり、最も長い持続時間となる (53-56)。

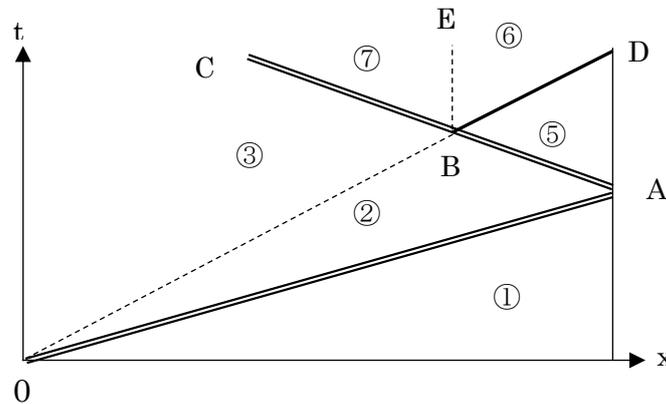


Fig.2.23. Tailored condition

本研究においても、持続時間を延長するためにテイラードの状態を作り出している。しかし、開発した装置は3領域から構成されるため、話は複雑になる。2領域の場合は、反射衝撃波が Test-Driver 間に差し掛かる前後の計1条件のインピーダンスを整合すれば良いが、3領域の場合、図 2.24 に示すように入射衝撃波が Buffer-Test 間の境界を通過する時、反射衝撃波が Test-Buffer 間、Buffer-Driver 間を通過するときに3箇所に対してそれぞれ音響インピーダンスの整合がとれていなければならない。インピーダンスの制御因子は (2-4), (2-5) 式にあるようにガスの音速と比熱比に依存しており、両者とも温度に依存性を持つ。特に比熱比については温度に対して非線形性を示す。また、化学種によって温度に対する比熱比の変動が異なるため現実問題として3箇所のインピーダンスの整合をとることは極めて困難である。本研究では、試験的ではあるが、入射衝

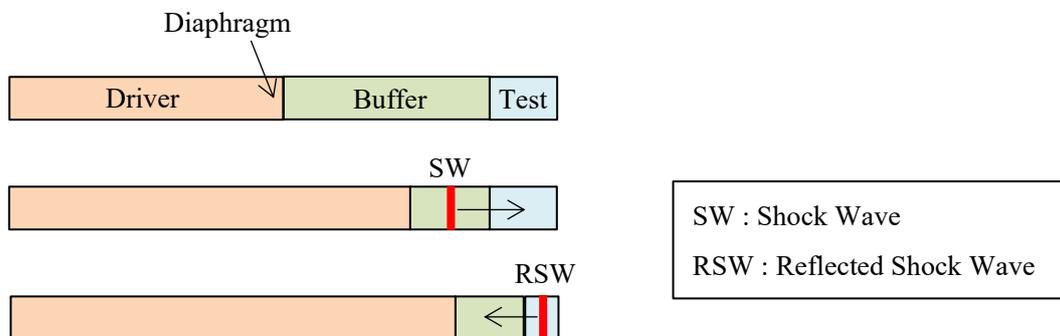


Fig. 2.24. Image of the tailored condition in the three-section shock tube

衝撃波が Buffer-Test 間を通過するケースと反射衝撃波が Buffer-Driver 間を通過するケースの 2 箇所のみインピーダンスを整合し、その時の圧力変動を観察した。これは、入射衝撃波による Buffer, Test 間の温度上昇は 100~200K であり温度の変動が比較的小さいことから、反射衝撃波が Test-Buffer 間を通過する時の影響が現れないと仮定している。

### 2.4.3c 実験結果

図 2.25 に、センサ  $P_a$  ( $x=50\text{mm}$ ) によってテストセクションの終わり近くで得られた圧力変動を示す。  $t=0\text{s}$  は、入射衝撃波が低圧管管端部に到達した時間に対応している。  $t=0\text{ms}$  から試験区間は瞬時に昇圧され 0.95MPa まで昇圧されている。その後、圧力は  $t=0$  から 44.3ms まで 0.95MPa でほぼ一定に保たれ、その後、膨張波の到来に対応する  $t=44.3\text{ms}$  で急激に減少したことが分かる。これは、従来型衝撃波管の最大持続時間 10ms の 4 倍程度にあたる。以上より、衝撃波管に折り返し構造を用いることで省スペースにおいて長持続時間が実現されることが実験的に示された。続いて、本実験より得られた 44.3ms という持続時間が妥当であるか理論的に導出した持続時間との比較を行う。

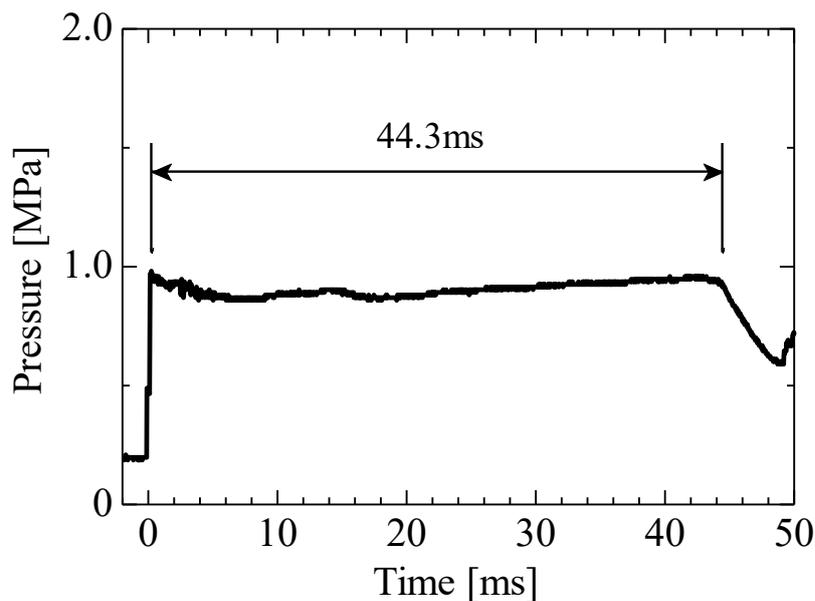


Fig. 2.25. Temporal variation of pressure obtained with  $P_a$  (50 mm from the end wall of test section).

開発した 3 領域折返し型衝撃波管の  $X-t$  線図を図 2.26 に示す。図 2.26 はテイリング条件が達成された場合の  $X-t$  線図にあたる。縦軸に時間、横軸に衝撃波管内での位置を表しており、マイナスは Driver 側、プラスは Driven 側の位置を示している。  $t=0\text{s}$  は、Driver section と Driven section が隔てられている状態（ピストン駆動前）を表しており、  $t>0$  では、仕切が取り払われ衝撃波が形成してからの挙動を示している。この図は、縦軸の時間から横方向に観ていくことにより、その時間に各波がどこに位置しているのか視認することが可能である。まず Driven 側について説

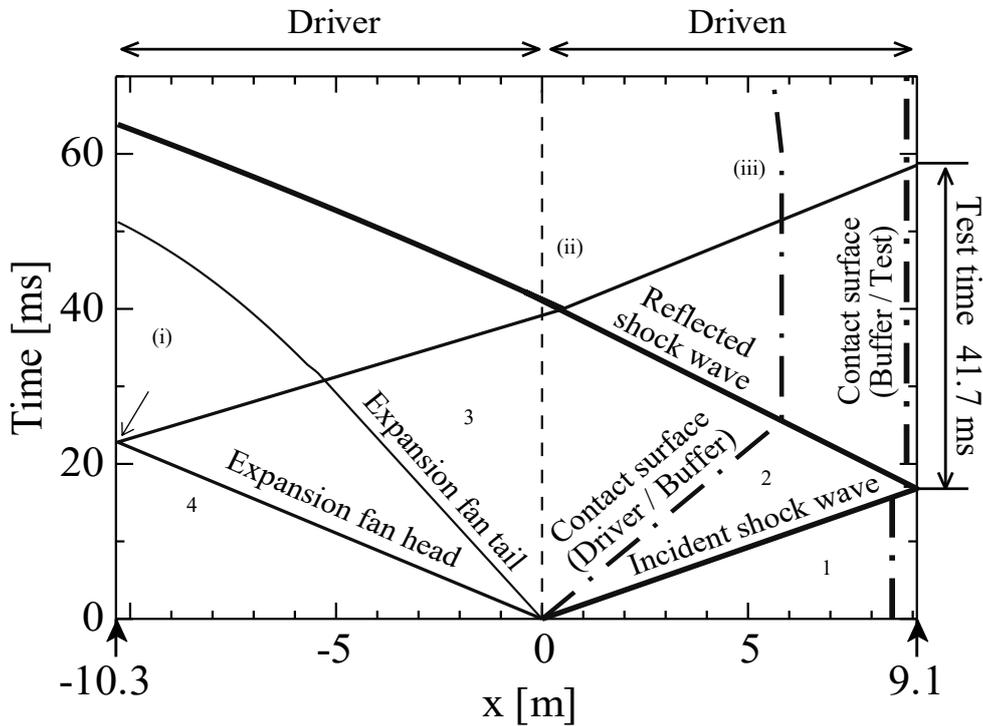


Fig. 2.26. X- t diagram of our shock tube experiment.

明する。Driven 側では入射衝撃波が伝播していく様子が描かれている。入射衝撃波通過後の気体は誘起され流動を持つため、低圧管管端部へ移動する。しかし、粒子速度よりも入射衝撃波の伝播速度の方が速いため Driven の管端部へは入射衝撃波が先に辿り着き、この時間が図 2.25 における  $t=0s$ 、すなわち、テスト開始時間となる。入射衝撃波は管端に到達した後、反射衝撃波となり高圧管管端部に目掛け伝播する。この時、Test-Buffer 間、Buffer-Driver 間の境界を通過するが先述した通り、音響インピーダンスが一致していれば、反射衝撃波は各境界で反射することなく通過する。一方、Driver 側では仕切を取り除いたと同時に膨張波が形成される。膨張波は高圧管管端部まで到達すると、入射衝撃波と同様に反射して、Driven 側の管端目掛けて伝播する。この反射膨張波が Test section に侵入することにより、Test section の圧力が低下し、試験が終了する。以上を踏まえて、各波の速度を理論式より計算することにより理論上の持続時間を求めることが可能となる。

続いて、Test section 管端部に反射膨張波が到達する時間を算出していく。はじめに、膨張波の速度について（図中、O- (i) 間）、膨張波は Driver section に封入したガスの音速  $a_3$  で伝播するため、使用した He/N<sub>2</sub> (45/55) 混合気の音速を求めた。続いて反射衝撃波については (i) - (ii) 間と (ii) - (iii) 間で速度が変化する。また、(i) - (ii) 間においても、反射膨張波は後進膨張波の影響を受けて徐々に加速されるため、計算が複雑となる。これらの領域については、計算を簡単にするため、反射衝撃波が最大となる速度で伝播していったと仮定した。その時の速度は、 $(a_2 + u_2)$  で表すことができる。また、 $a_2$  および  $u_2$  は次式で求めることができる。

$$a_2 = a_3 - \frac{\gamma_3 - 1}{2} u \quad (2-6)$$

$$u_2 = a_1 \frac{2}{\gamma_1 + 1} \left( M_S - \frac{1}{M_S} \right) \quad (2-7)$$

ここで、 $a$  は音速[m/s]、 $u$  は粒子速度[m/s]、 $\gamma$  は比熱比、 $M_S$  は入射衝撃波のマッハ数を表している<sup>(8)</sup>。また、各文字の下付き文字 1, 2, および 3 は、図 2.26 に示した数字と対応しており、各領域でのガスの状態を表している。

以上を基に計算して得られた持続時間は 41.7ms であった。これは、図 2.25 で観測された値と大変近い。これは、実験における膨張波の到達が妥当であることを示している。

## 2.5 結言

本章では、本研究のために新規開発した衝撃波管の詳細の仕様とその性能について評価を行った。作製した衝撃波管に取り入れた主な技術は無隔膜法、折返し構造、CRV法が挙げられ、それぞれ、衝撃波の減衰、持続時間が延長されるか、3領域でのテイラリングは成立するのかといった課題を抱えていた。性能評価は、それらが成立するか否か判断するために行った。その結果、分かったことを下記に記す。

1. ピストンによる無隔膜法は正常に稼働させることが可能であり、無隔膜法や低圧管が長いことにより入射衝撃波の減衰が生じるが、圧力比  $P_4/P_1=100$  の場合でも 17%程度であり、着火遅れ期間を測定するには十分な衝撃波を形成可能である。
2. 折り返し構造に用いた直方体柵内において、反射膨張波が生じ、反射衝撃波背後の到達圧力の変動が考えられたが観測された圧力波形上には現れないほど、その影響は軽微である。
3. 折り返し構造を取り入れ、省スペース（11m）の空間に、19mの管路長を確保することに可能となり、これにより高温高圧場の持続時間は、従来型衝撃波管の 10ms よりも 4 倍以上長い 44ms 確保できることが実験的に明らかとなった。
4. CRV法を取り入れたことによりテイラード条件を成立させる領域が3箇所発生したが、実験条件を決定する時に、入射衝撃波が Buffer-Test 間を通過する時、反射衝撃波が Buffer-Driver 間を通過する時の2箇所を成立させることで、CRV法導入時にテイラード条件が成立することが明らかとなった。

## 第3章 アルカン燃料の着火特性

### 3.1 緒言

第3章から本論文の主題であるアルカン燃料の燃焼特性について記述する。第1章で述べたように次世代バイオ燃料の候補の一つとして飽和アルカン（パラフィン）で構成された燃料が挙げられている。飽和アルカンは炭素数が増加するごとに様々な枝分かれ構造を持つ異性体が存在し、物性が大きく変化することが知られている。簡単な例として、揮発性を取ってみると炭素数の少ないメタン  $\text{CH}_4$  が最も高く常温常圧下では完全に気体であるのに対し、 $\text{C}_5\text{H}_{12}$  であるペンタンになると常温常圧下では液体の形態をとる。しかし、これらアルカンの燃焼特性は未解明な部分を多く持っている。その一つが、枝分かれ構造を持つアルカン燃料に対する燃焼特性であり、その燃焼特性を調査した例は少なく、低分岐のアルカン燃料に限られている。本章からアルカン異性体燃料の燃焼特性の違いについて調査した結果を報告する。代表的な燃焼特性として、着火特性や火炎伝播特性が挙げられる。これらは自動車用エンジン燃焼において、ノッキング等の異常燃焼と関わり合いが深い。第3章では着火特性、第4章では火炎伝播特性について紹介する。

本章の構成は、はじめに、衝撃波管で測定した着火遅れ期間と比較するための数値計算について紹介し、その後、パラフィン燃料の燃焼特性について調査を行う。まず、ガソリン燃料の模擬燃料 PRF として使用されているノルマルヘプタン ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ) の着火遅れ期間を測定し既存の研究結果と新規開発した衝撃波管で得られる着火遅れ期間の測定値を比較する。その後、ノルマルノナン ( $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ )、ノルマルドデカン ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ) と直鎖構造を有するアルカン燃料の炭素鎖の長さによる着火遅れ期間の違いについて述べる。最後に、いくつかの枝分かれ構造を有するノナン ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ) 構造異性体およびドデカン ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) 異性体の着火遅れ期間を測定し、分子構造が着火遅れ期間に与える影響およびその因子について判明したことを述べる。

### 3.2 着火遅れ期間の数値計算

#### 3.2.1 計算モデル

燃焼の計算モデルは、どのように燃焼させるかによって適切なモデルを選択する必要がある。燃焼を理解する上で最も重要なモデルを図3.1に示す。

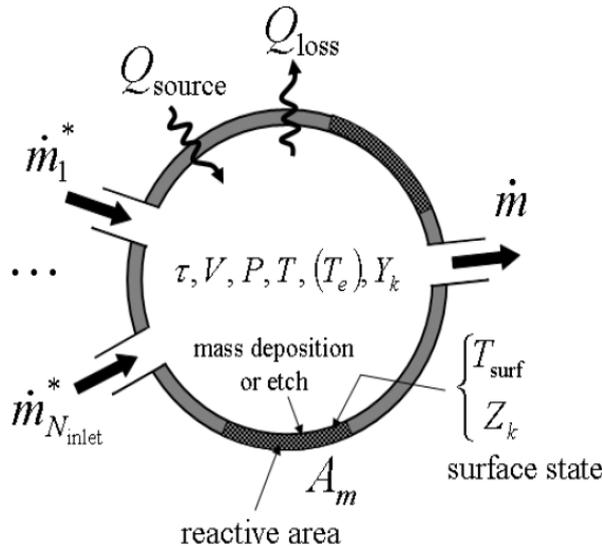


Fig.3.1 Perfectly Stirred Reactor

図3.1のモデルには燃焼を作用する温度や体積変化，流れ，熱損失といった重要な因子が全て含まれている。このモデルを解くことができれば燃焼における全ての計算ができる。しかし，実際にこのように複雑なモデルの計算をすることは実用的ではない。燃焼計算において未知数となる項が多いことに加え，いくつもの複雑な連立方程式を解くことになるため時間がかかるためである。このモデルの支配方程式を以下に示す。

Global Mass Balance Equation (3-1)

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_{inlet}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(R)} R_{rj} - \dot{m}^{(j)} + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \quad j = 1, N_{PSR}$$

Species Conservation Equation (3-2)

$$\begin{aligned} (\rho_k V)^{(j)} \frac{dY_k}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_{inlet}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} (Y_{k,i}^* - Y_k) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(R)} R_{rj} (Y_k^{(R)} - Y_k^{(j)}) - Y_k^{(j)} \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \\ & + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \end{aligned}$$

Gas Energy Equation (3-3)

$$\frac{dU_{sys}^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{inlet}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{k,i}^* h_{k,i}^*)^{(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(R)} R_{rj} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_k h_k)^{(r)} - \left( \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k \right)^{(j)} - Q_{loss}^{(j)} + Q_{source}^{(j)} - p^{(j)} \frac{dV^{(j)}}{dt} \quad j = 1, N_{PSR}$$

支配方程式を見て分かるように、未知の項に対して方程式の数が少ない。このことから、燃焼に関わる全ての因子を入れての計算は困難であることが分かる。そこで、本研究では、なるべく計算の負荷を減らすためよりシンプルなモデルで計算を行う。そのモデルのイメージを図3.2に示す。図3.2は予混合密閉容器で、流体の要素や壁面からの熱損失を除外したモデルである。このような単純なモデルを用いることによって、純粋に反応のみの解析が行える。これは、燃料の構造が着火遅れに与える影響を調べるという本研究の目的に合っている。

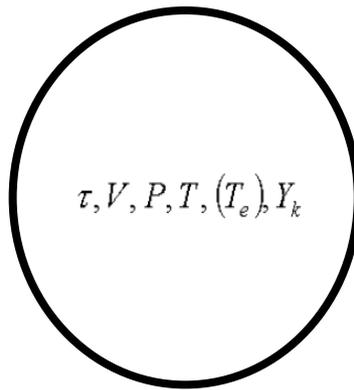


Fig.3.2 Homogeneous Closed Reactor

また、モデルの単純化により (3-1) ~ (3-3) 式も非常に簡単な式となり、計算が容易になった。

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = 0 \quad (3-4)$$

$$(\rho_k V) \frac{dY_k}{dt} = (\dot{\omega}_k V) W_k \quad (3-5)$$

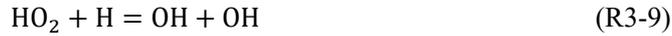
$$\frac{dU_{sys}}{dt} = 0 \quad (3-6)$$

### 3.2.2 気相反応の反応機構

燃焼反応は気相反応と表面反応からなる。水素、炭素、メタンが完全燃焼するときの反応を以下に示す。



このように反応の始めと終わりを表現したものを総括反応と呼ぶ。しかし、実際には素反応と呼ばれる細かな反応が起こっている。水素の主な素反応を以下に示す。



水素の素反応の中で、初めに起こる反応は (R3-4) である。反応を活性にさせるラジカルがないなかでの主反応となることから連鎖創始反応と呼ばれる。また、(R3-5, 6) の反応を連鎖分岐反応と呼び、反応式中、左辺から右辺に反応が進行することでラジカルが増加する。(R3-5) を見ると、H ラジカルと安定な  $\text{O}_2$  から OH ラジカルと O ラジカルの2つのラジカルが生成されている。ラジカルは反応を活発化させるため、その数が多ければ多いほど反応が早く進むことを表す。(R3-7, 9) の反応は反応の前後でラジカルの数に変化がないため連鎖移動反応と言われる。水素の素反応式は全てで 40 前後であるが、もっと複雑な構造をもつ化学種になると素反応が数万以上となる。しかし、反応速度に遅いものと早いものがあり、全体の反応に影響のない反応は省くことが可能である。素反応の数はシミュレーションの計算時間に直結するため、ほとんど意味をなさない反応は省略し、計算時間を短縮しつつ計算精度は落とさないようにすることが求められる<sup>(1, 2)</sup>。

素反応には、以下のような単原子反応、二分子反応、三分子反応がある。化学種 A, B, ... のモル濃度を [A], [B], ... [mol/m<sup>3</sup>]、時間を  $t$  [s] とした時、各反応速度は次のようにかける。



$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] \quad (3-7)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{B}] \quad (3-8)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[A][B][C] \quad (3-9)$$

比例定数 $k_1, k_2, k_3$ は反応速度定数と呼ばれ、温度だけの関数である。一般的に比例定数は修正アレニウス関数で求めることができる。

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-10)$$

A：頻度因子，E：活性化エネルギー[ J/mol]，R：一般ガス定数[= 8.314 J/(mol·K)]，  
n：-2~2の定数

反応速度定数kは反応速度を決定づけるものであるから、燃焼計算において最も重要な値の一つとなる。反応速度定数kを求めるために頻度因子Aや活性化エネルギーEの値が必要不可欠であり、燃焼計算を行うときに必要なデータベースとなる。このようなデータベースを気相反応データベース（図3.3）と呼ぶ。

REACTIONS CONSIDERED	(k = A T**b exp(-E/RT))		
	A	b	E
1. nC9H20+H=nC9H19a+H2	3.04E+05	2.8	7200.0
Reverse Arrhenius coefficients:	2.49E+01	3.4	9512.3
2. nC9H20+OH=nC9H19a+H2O	1.77E+07	1.8	855.0
Reverse Arrhenius coefficients:	2.32E+04	2.3	18108.7
3. nC9H20+O=nC9H19a+OH	4.04E+04	2.8	3380.0
Reverse Arrhenius coefficients:	1.79E+00	3.4	4287.7
4. nC9H20+CH3=nC9H19a+CH4	6.46E-08	6.0	5480.0
Reverse Arrhenius coefficients:	7.18E-08	5.8	9918.0
5. nC9H20+HO2=nC9H19a+H2O2	1.68E+13	0.0	20440.0
Reverse Arrhenius coefficients:	1.86E+11	0.2	6866.5

Fig. 3.3. Gas phase reaction database.

また、ガスの熱力学的性質として比熱やエンタルピー、エントロピーなどが挙げられる。これらのパラメータは燃焼の過程で変化するため、逐次に計算を行わなければならない。燃焼の計算におけるモル定圧比熱 $C_{px}$ 、エンタルピー $H_x$ 、エントロピー $S_x$ は以下のようなになる。n種類のガスがあるとき、x番目の燃焼ガス成分の各パラメータは無次元温度 $\theta(= T/1000)$ の多項式で表すことができる。

$\theta \geq 1.2$ の場合、

$$C_{px} = a_1 + \frac{a_2}{\theta} + \frac{a_3}{\theta^2} + \frac{a_4}{\theta^3} + \frac{a_5}{\theta^4} \quad [J / (mol \cdot K)] \quad (3-11)$$

$$H_x = a_{11} + 1000 \left( a_1 \theta + a_2 \ln \theta - \frac{a_3}{\theta} - \frac{a_4}{2\theta^2} - \frac{a_5}{3\theta^3} \right) \quad [J/mol] \quad (3-12)$$

$$S_x = a_{12} + a_1 \ln \theta - \frac{a_2}{\theta} - \frac{a_3}{2\theta^2} - \frac{a_4}{3\theta^3} - \frac{a_5}{4\theta^4} - R \ln \frac{P_x}{P_0} \quad [J/(mol \cdot K)] \quad (3-13)$$

$\theta < 1.2$ の場合,

$$C_{P_x} = a_6 + a_7\theta + a_8\theta^2 + a_9\theta^3 + a_{10}\theta^4 \quad [J/(mol \cdot K)] \quad (3-14)$$

$$H_x = a_{13} + 1000 \left( a_6\theta + \frac{a_7\theta^2}{2} + \frac{a_8\theta^3}{3} + \frac{a_9\theta^4}{4} + \frac{a_{10}\theta^5}{5} \right) \quad [J/mol] \quad (3-15)$$

$$S_x = a_{14} + a_6 \ln \theta + a_7\theta + \frac{a_8\theta^2}{2} + \frac{a_9\theta^3}{3} + \frac{a_{10}\theta^4}{4} - R \ln \frac{P_x}{P_0} \quad [J/(mol \cdot K)] \quad (3-16)$$

よって、燃焼ガスの熱力学的を求めるとき、各化学種成分の $a_1 \sim a_{14}$ までの値が必要である。このデータを熱物性データベースという。熱物性データベースの例を図3.4に示す。図の右端の2と書いてある行には左から $a_1 \sim a_5$ の値、3行目には $a_6 \sim a_{10}$ 、4行目には $a_{11} \sim a_{14}$ のデータが書き込まれている。

```
thermo
  300.000 1000.000 5000.000
nC9H20      thgen C  9H  20      G  300.000 5000.000 1391.00      1
  2.87288833E+01 4.34078444E-02 -1.47663068E-05 2.28425047E-09 -1.32197495E-13      2
 -4.25171039E+04 -1.24430652E+02 -1.81733497E+00 1.10193778E-01 -6.93409118E-05      3
  2.21150364E-08 -2.83810763E-12 -3.14198810E+04 4.12961355E+01      4
nC9H19a     thgen C  9H  19      G  300.000 5000.000 1390.00      1
  2.83120863E+01 4.12622855E-02 -1.40368587E-05 2.17149343E-09 -1.25676503E-13      2
 -1.74529963E+04 -1.18642902E+02 -1.04541743E+00 1.05622233E-01 -6.68250814E-05      3
  2.14505971E-08 -2.77432298E-12 -6.80821141E+03 4.05679019E+01      4
nC9H19b     thgen C  9H  19      G  300.000 5000.000 1384.00      1
  2.81716277E+01 4.09446002E-02 -1.38416242E-05 2.13294542E-09 -1.23131277E-13      2
 -1.88394436E+04 -1.17463993E+02 -5.67963013E-01 1.00337225E-01 -5.73982013E-05      3
  1.50437839E-08 -1.28296118E-12 -8.12094876E+03 3.95727641E+01      4
```

Fig.3.4. Thermal properties database.

以上、着火遅れ期間の数値計算には気相反応と化学種ごとの熱物性データベースが必要となる。本研究で使用した詳細反応モデルについては、実験条件とともに都度表記する。

### 3.3 ノルマルヘプタン (n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) の着火遅れ期間

本節では、既に多くの研究がなされているノルマルヘプタンの着火遅れ期間を測定する。ノルマルヘプタンは図 3.5 に示すように炭素数 C7 の調査構造を有する代表的なパラフィン燃料である。比較対象となる実験データおよび詳細化学反応モデルが存在するため、開発した衝撃波管の性能検証をするのに最も適した燃料である。また、本衝撃波管に取り入れた未だ使用例の少ない CRV 法などの新技術がどのように働くのか検証を行う。



Fig.3.5. Structure of n-heptane.

#### 3.3.1 実験条件

実験には第2章で紹介した折返し型無隔膜衝撃波管を用いた。表 3.1 にノルマルノナンの着火遅れ期間測定条件を示す。測定圧力を 10 気圧と固定し、温度範囲 670-1250K の中で測定を行った。第2章で述べたように、一般的に衝撃波管で得られる高温高圧場は長くとも 10ms 程度である。着火遅れ期間は低温低圧になるほど長期化するため低温低圧場での試験が困難であるが、開発した衝撃波管の特徴を活かして低温領域の着火遅れ期間測定を試みた。また、自動車用エンジン燃焼を想定して酸素濃度を 21% で固定し、残り 79% には Ar を用いた。アルゴンは単原子分子であるため、温度上昇による熱物性の同定が容易であり、到達温度の計算精度を上げる。それに加え、比熱比が高いことから高温場を容易に作り出すことができる利点を持つ。当量比は 1.0 に固定し、実験を行った。

Table3.1. Experimental condition for ignition delay time of n-heptane.

Fuel	n-heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )
Pressure	10atm
Temperature	670 - 1250 K
O <sub>2</sub> / Ar	21 / 79
Equivalence ratio	1.0

#### 3.3.2 数値計算

数値計算には Chemkin-Pro の 0 次元モデルである Closed Homogeneous Reactor Model を使用した<sup>(57)</sup>。0 次元モデルにおける着火遅れ期間の計算は、圧力あるいは容積を一定の拘束条件を付ける必要がある。一般的な衝撃波管では、衝撃波管で計測された圧力波形が着火時に上昇するこ

とから定容条件が用いられる。一方、本装置には CRV 法を導入しており反応体を少量に抑えているため、低圧条件での比較も必要であった。そこで、ノルマルヘプタンの検証においては、低圧、定容の両条件で計算を行った。また、対象としているノルマルヘプタンの詳細反応機構はいくつか提案されており、最も利用されているモデルが Lawrence Livermore National Laboratory が公開している LLNL モデルである<sup>(58)</sup>。今回の検証には LLNL モデルの中でもノルマルアルカンとモノメチルアルカンに特化したモデルを使用する。また、今後の異性体の着火遅れ期間の検証も兼ねて KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems) モデルも利用した。KUCRS は化学種の構造を指定することでその化学種の詳細反応機構を自動生成するツールである<sup>(59)</sup>。3.3 節では、ノナン異性体の着火遅れ期間の検証を行っていくがノナン異性体の詳細反応機構は存在しないため、このような自動生成プログラムを利用して生成する他ない。ノルマルヘプタンの検証に用いたモデルの化学種と反応数は、LLNL モデルが 7171 化学種、31669 反応数、KUCRS モデルが 373 化学種、1071 反応数であった。

### 3.3.3 ノルマルヘプタン自着火時における圧力および OH\* 自発光時間履歴

はじめに、実験で得られたノルマルヘプタンの着火遅れ期間の圧力および OH\* 自発光の時間履歴を図 3.6 に示す。図の縦軸に圧力、横軸には時間を取った。図中の圧力は、低圧管管端部から 5cm 離れた衝撃波管側面に設置した圧力センサから得られた圧力波形である。0.97MPa, 653K の非常に低い温度域のノルマルヘプタンの自着火に至る様子を表している。図中 0ms は、入射衝撃波が低圧管管端部に到達した時刻であり、低圧管管端部付近の衝撃波管側面から得られた圧力データから入射衝撃波速度を算出し、その後、入射衝撃波の到達時刻を推定した時間とした。まず、 $t=0s$  における圧力波形を見ると初期圧力 0.2MPa から 0.5MPa まで上昇しその後すぐに 1.0MPa 程度まで上昇していることが分かる。これは低圧管管端部 5cm の部分を測定しているため、入射衝撃波通過後すぐに反射衝撃波が通過したことにより、短時間で昇圧されたことを示している。試験ガスである  $n-C_7H_{16}/O_2/Ar$  混合気は 1.0MPa, 653K の高温高圧下にさらされてもすぐには爆発的な熱発生や温度上昇へは至らず、20ms を超えたあたりで圧力の上昇と自着火による OH\* 自発光が認められる。このように燃料は燃焼可能な条件が整っていてもすぐには着火に至らず、その燃料固有の反応準備期間を持ち、これを着火遅れ期間と呼ぶ。図 3.2 は、その現象をよくとらえた実験結果であり、このことから開発した衝撃波管を用いることで着火遅れ期間を測定できることが可能であることを表している。ここで、明確な着火遅れ期間の定義について記述する。着火遅れ期間は従来からよく用いられている圧力と OH\* の自発光強度から決定した。入射衝撃波が低圧管管端部に到達した時間を  $t=0s$  と定義した。また、自着火したタイミングについては OH\* の自発光強度の勾配が最大となる点の接線と OH\* 自発光強度のベースラインとの交点を自着火した時間と定義した。なお、OH\* の自発光から求めた着火タイミングが既往の研究通り、圧力の立ち上がりと誤差 1% 以内で一致していることを確認している<sup>(80)</sup>。これらを合わせ、着火遅れ期間は入射衝撃波が低圧管管端部に到達してから自着火に至るまでの時間と定義した。さらに、図 3.6 を注視していくと圧力は自着火発生後ピークの 1.5MPa を示し、その後、徐々に低下し、 $t=45ms$  で圧力 0.5MPa からガクンと低下していることが分かる。これは高圧管を伝播していた膨張波が高圧管管端部に達し反射膨張波として低圧管管端部へ伝播したこ

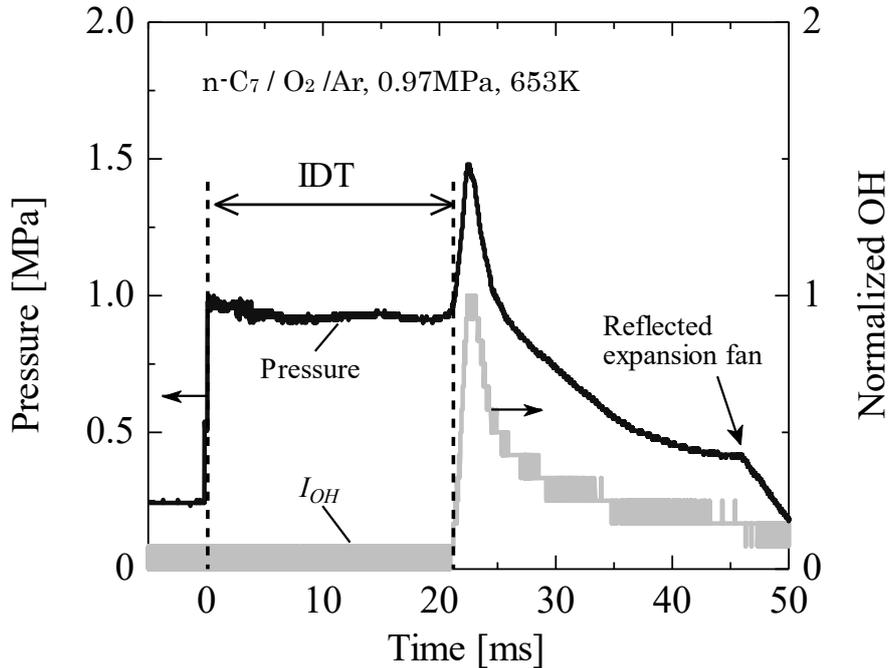


Fig.3.6. Variations of pressure and OH signal of n-heptane (0.97 MPa, 653.0 K and  $\Phi = 1.0$ ).

とを表す。CRV法により自着火時の圧力・OH\*自発光の立ち上がりが緩慢になっていることを考慮すると35ms程度の着火遅れ期間であれば十分に測定できると予想される。一方、開発した衝撃波管に取り入れたCRV法は、これは第2章で説明した①remote ignitionを防ぐ効果と②着火後も圧力一定の状況を保つことで、圧力一定に固定した0次元数値計算と比較する2つの狙いがあるが、自着火時に圧力が上昇していることから圧力を一定にする効果は得られなかったことが分かる。これは、自動車用エンジン内燃焼を想定し、酸素濃度を21%に設定したことに起因する。本論には示さないが酸素濃度を5%で試験を行うことにより、自着火時の発熱量を抑え圧力を一定に保つことは確認している。

本研究で得られた着火遅れ期間の温度、すなわち反射衝撃波背後の到達温度は、低压管管端部に取付けられた圧力センサから得られた入射衝撃波を用いて算出している。この入射衝撃波速度の測定には誤差が含まれており、例として第2章の表2.1に示しているように低压管管端部付近の入射衝撃波は誤差1%未満で推移する。この傾向は高温条件（入射衝撃波速度、約800m/s）でも同様であった。これにより、決定した到達温度は、低温条件（700K）では $\pm 10$ K、高温条件（1200K）では、 $\pm 20$ Kの誤差が生じる。

また、測定された着火遅れ期間の誤差要因として測定誤差や反射衝撃波背後の圧力変動（温度変動）が影響因子として考えられる。その中で最も影響が高かったのが入射衝撃波の測定誤差からくる到達温度の誤差であった。これらの影響因子を考慮すると、700-1250Kの温度範囲における着火遅れ期間は $\pm 25\%$ の誤差が含まれていると推定される。これから記載していく着火遅れ期間の全ての実験データの到達温度と着火遅れ期間は以上のような誤差が含まれている。これから載

せる着火遅れ期間の図は見やすさを考慮し、誤差の表記は最小限に留めた。

### 3.3.4 ノルマルヘプタンの着火遅れ期間

続いて、到達圧力 1.0MPa, 到達温度 650-1250K の範囲でのノルマルヘプタンの着火遅れ期間の挙動を図 3.7 に示す。図中の縦軸は着火遅れ期間 (IDT: Ignition Delay Time) を対数で、横軸には温度の逆数を示している。逆数を取っているためグラフ中、値の小さな方が高温側、大きな方が低温条件での実験結果を示している。なお、温度については、グラフ上部に対応する温度を記述しているので参考にされたし。

図 3.7 より、ノルマルヘプタンの着火遅れ期間は  $1000/T=1.6$  ( $\approx 650\text{K}$ ) から  $1000/T=1.4$  ( $\approx 700\text{K}$ ) 付近まで温度の上昇とともに着火遅れ期間は短くなり、 $1000/T=1.25$  で底を打つものの  $1000/T=1.4\sim 1.1$  ( $\approx 700\sim 900\text{K}$ ) の温度域では横ばいで着火遅れ期間に大きな変化はなく、 $1000/T < 1.1$  ( $\approx 900\text{K}$ ) では、再び温度の上昇とともに着火遅れ期間が短くなる特徴的な着火遅れ期間を示す。特に、 $1000/T=1.4\sim 1.1$  ( $\approx 700\sim 900\text{K}$ ) の温度域で確認された着火遅れ期間が温度の変化に対して線形性を示さない領域を負の依存領域と呼ぶ。燃焼の化学反応は温度に

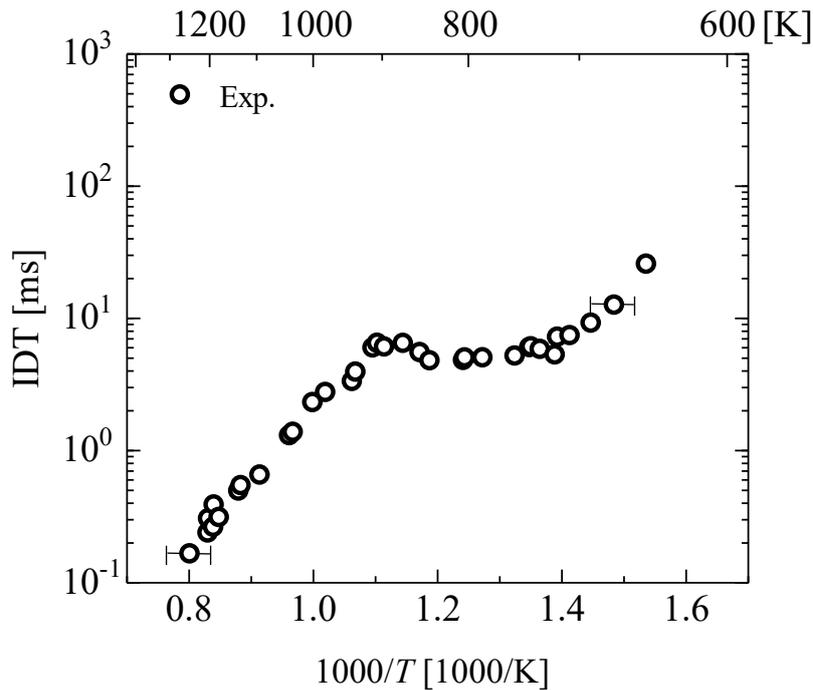


Fig.3.7. Ignition delay time of n-heptane ( $P = 1.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 650 - 1250 \text{ K}$ ).

大きく依存し、通常は温度の上昇に伴い化学反応が活発になり着火遅れ期間は短くなる。しかし、アルカン燃料は、低温時には低温酸化反応と呼ばれる燃料に酸素が付加しながら反応が進行する反応、高温時は、酸素が付加する前に C-C 結合が開裂し反応が支配的となり、温度により主経路が異なる。今回、測定した条件の  $1000/T=1.4\sim 1.1$  ( $\approx 700\sim 900\text{K}$ ) は両者が競合する温度域であり、それにより図 3.6 のように温度上昇により着火遅れ期間が変化しない、あるいは温度上昇により着火遅れ期間が長期化するような特異な着火特性が現れる。この負の温度依

存領域の影響は測定対象としたノルマルヘプタンなど直鎖型かつ主鎖の長いアルカン燃料でよく見られ、本実験においてもその特徴的な着火特性が観測された。

次に、図 3.8 にノルマルヘプタンの着火遅れ期間の実験値と数値計算との比較を示す。図 3.8(a)に LLNL の反応モデル、図 3.8(b)に KUCRS を用いて計算した結果を載せる。また、双方の数値計算は定容条件 (CV: Constant Volume)、定圧条件 (CP: Constant Pressure) の2つの拘束条件で計算されたものである。図中、縦軸は着火遅れ期間を対数、横軸は温度の逆数を表しており、プロットが実験値、実線および破線が数値計算結果を示している。

まず、図 3.8(a)の LLNL の数値計算結果と実験値の比較について述べる。LLNL の数値計算結果では前節で述べた負の温度依存領域による着火遅れ期間が温度の上昇と共に長期化する領域が再現されていることが分かる。1000/T=1.6 (≒650K) から 1000/T=1.5 (≒800K) 付近にかけてまで温度上昇と共に着火遅れ期間が短期化し、その後、1000/T=1.1 (≒900K) の温度上昇にかけては着火遅れ期間が大きく長期化する傾向をとる。また、定容・定圧条件による数値計算どうしでの比較では負の温度依存領域において定圧条件の着火遅れ期間が定容条件よりも長期化する傾向が確認できる。一方で負の温度依存領域を除いた低温領域 1000/T > 1.5、高温領域 1000/T

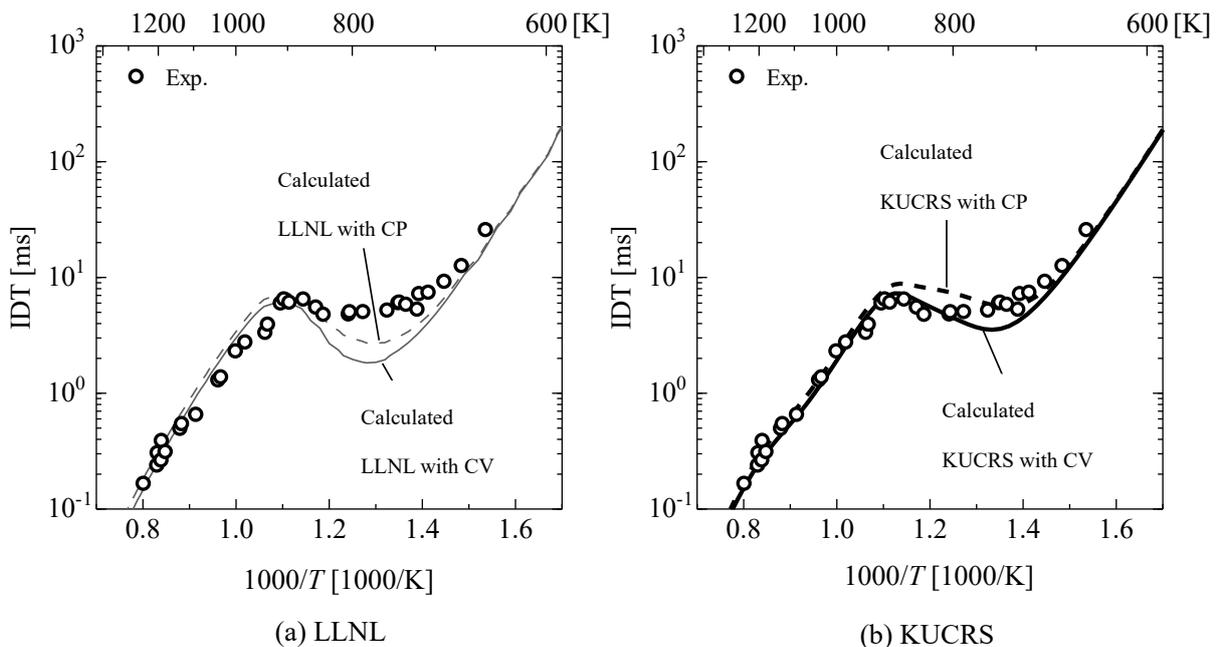


Fig.3.8. Experimental results and numerical simulation with LLNL(a) and KUCRS(b) of Ignition delay time for n-heptane ( $P = 1.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 650 - 1250 \text{ K}$ ).

< 1.1 では、定容・定圧条件による数値計算結果に大きな差は確認できなかった。数値計算と実験値を比較すると LLNL のモデルでは、高温領域 1000/T < 1.1 において実験値と計算値が非常に精度の良い一致を見せることが分かった。しかし、負の温度依存領域においては実験値と計算値に乖離が見られ、数値計算が着火遅れ期間を過小評価する傾向にあることが分かった。

続いて、図 3.8(b)に示した KUCRS を用いた数値計算結果との比較を行っていく。KUCRS の結果は LLNL の結果と同様に負の温度依存領域を再現したモデルとなっていることが見て取れ

る。また、定容・低圧条件での数値計算どうしの比較においても LLNL の結果と同様に負の温度依存領域において定圧条件の着火遅れ期間が定容条件のものよりも長くなるが、その他の温度域で大きな差は見られなかった。実験値と比較すると  $1000/T < 1.1$  の高温条件では、LLNL の場合と同様に実験値と計算値が精度よく一致していることに加え、KUCRS の数値計算結果は負の温度依存領域 ( $1000/T = 1.4 \sim 1.1$ ) においても実験値を精度よく再現することが示された。また、この負の温度依存領域において、実験値は KUCRS の定容・低圧条件の数値計算結果の間に位置している。これは CRV 法を取り入れたことにより自着火時の圧力上昇が抑制されたためであると考えられる。また、0次元モデルによる実験値との比較は従来から用いられてきた手法であるが、実際の衝撃波管の系を考えると自着火時の圧力上昇、また、衝撃波管のテスト領域は閉じた系ではないため自着火による膨張の影響を受ける。そのため CRV 法の有無にかかわらず定容・定圧条件の間に位置した状態であるため図 3.8(b)に示されているような実験と数値計算結果との比較は理想的であると言える。

### 3.4 ノルマルアルカンの着火遅れ期間

ここでは、直鎖構造のアルカン燃料に重点を置き、直鎖アルカンの炭素鎖の違いが着火遅れ期間に与える影響を調査した結果を報告する。検証に用いた直鎖アルカンは前節で示したノルマルヘプタンに加え、ノルマルノナンおよびノルマルドデカン（図 3.9）の着火遅れ期間を測定した。ノルマルノナンの詳細反応モデルについては LLNL, KUCRS, JetSurF v2.0 と複数存在しているため、まずノルマルノナン単体の実験と数値計算結果について記述し、その後直鎖アルカンの炭素鎖の影響について述べる。

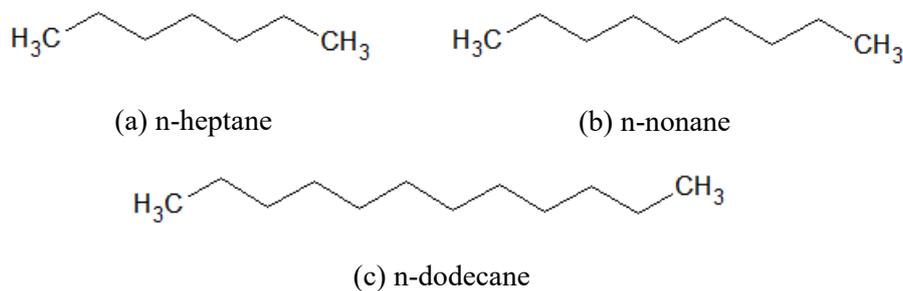


Fig3.9. Structure of normal Alkanes.

#### 3.4.1 実験条件

ノルマルアルカンの着火遅れ期間測定に用いた実験条件を表 3.2 に示す。対象となるノルマルアルカン燃料としてノルマルヘプタン、ノルマルノナン、ノルマルドデカンの3つを選定した。圧力を 10 気圧に固定し、620–1250K の温度範囲で測定を行った。酸化剤には前節の測定に用いた O<sub>2</sub>/Ar (21/79)混合気を用いた。ノルマルヘプタン、ノナン、ドデカンについては当量比 1.0 で測定を行い、ノルマルノナンについては当量比 0.5, 0.8, 1.5 における着火遅れ期間の測定を行った。実験データは Chemkin-Pro の 0 次元モデルの数値計算結果と比較した。詳細反応機構には LLNL, KUCRS に加え、バイオジェット燃料のモデルである JetSurF ver2.0<sup>(60)</sup> を用いて計算を行った。

Table3.2. Experimental condition for ignition delay time of normal Alkanes.

Fuel	n-heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) n-nonane (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> ) n-dodecane (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )
Pressure	10atm
Temperature	620 - 1250 K
O <sub>2</sub> / Ar	21 / 79
Equivalence ratio	1.0 0.5, 0.8, 1.5 (n-nonane only)

## 3.4.2 計算条件

数値計算には、Chemkin-Pro の Closed Homogeneous Reactor モデルを使用した。対象燃料反応モデルには、ノルマルヘプタンの検証時に用いた LLNL, KUCRS に加えて JetSurF v2.0 を追加した。JetSurF v2.0 は航空機用の液体燃料向けに作られた詳細反応モデルで高温条件での着火遅れ期間を再現することが可能である。使用したモデルを表 3.3 にまとめた。

Table 3.3. Detailed reaction mechanisms of n-C<sub>9</sub>.

Model	Fuel	Species	Reactions
KUCRS	n-C <sub>9</sub>	663	1742
LLNL	n-alkanes up to C16 2-methyl alkanes up to C20	7171	31669
JetSurF v2.0	n-alkanes up to C12	348	2163

## 3.4.3 ノルマルノナンの着火遅れ期間

ノルマルノナン測定時の圧力波形を図 3.10 に示す。図中、左縦軸は圧力、右縦軸は OH\* の自発光強度を取り、横軸は時間を表している。測定条件は圧力 1.0MPa、温度 629.6K、当量比 1.0 の時の測定結果である。3.2.2 で紹介したノルマルヘプタンの結果と同様に圧力・OH\*自発光強

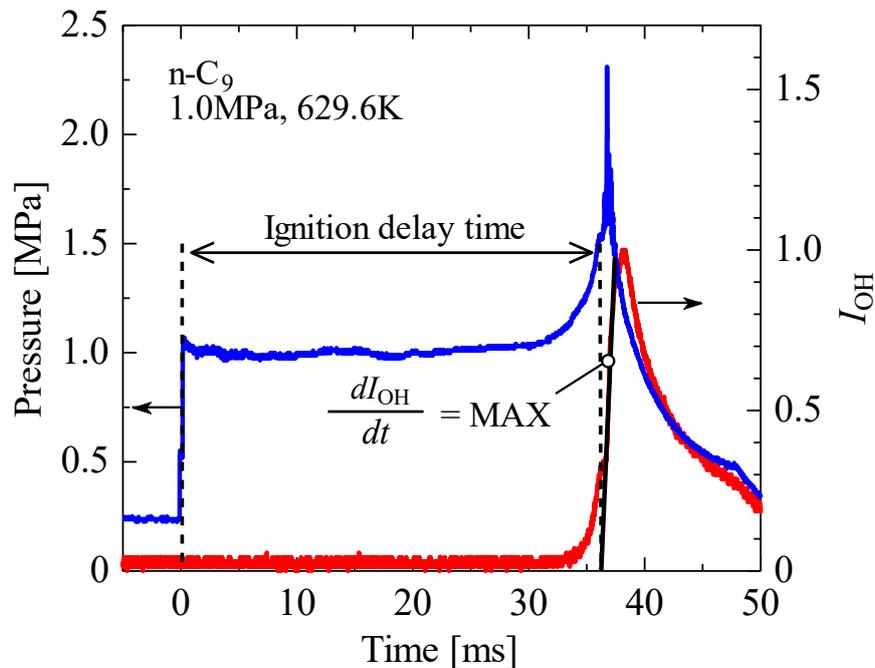


Fig.3.10. Variations of pressure and OH signal of n-nonane (1.0 MPa, 629.6 K and  $\Phi = 1.0$ ).

度を示している。また、ノルマルノナンの測定では 35ms を超える非常に長い着火遅れ期間の測定に成功した。これは、開発した衝撃波管のように、折り返し構造を取り入れ衝撃波管内の経路長を延長することにより、衝撃波管の欠点とされているテスト時間の短さを大幅に改善できることを示している。また、着火に至るまでの間 ( $t=0\sim 30\text{ms}$ ) において、圧力上昇が見られないことから非常に安定した圧力場で着火遅れ期間の測定がなされていることが分かった。

続いて、ノルマルノナンの着火遅れ期間の測定結果を図 3.11 に示す。図中、縦軸は着火遅れ期間を対数で、横軸に到達温度の逆数をとっている。プロットは、当量比 1.0 におけるノルマルノナンの実験結果を表し、実線はそれぞれ、LLNL, KUCRS, JetSurF ver2.0 の詳細反応機構を用いた 0 次元数値計算の結果を示している。なお、数値計算は図 3.6 のように燃料着火時に圧力上昇が認められることから定容条件で計算を行っている。

図 3.11 を見ると、ノルマルヘプタンの時と同様に、 $1000/T=1.6$  から温度上昇とともに着火遅れ期間が短期化し、その後、 $1000/T=1.35\sim 1.1$  に ( $\approx 750\sim 900\text{K}$ ) かけて着火遅れ期間が上昇する負の温度依存領域が存在することが確認できる。 $1000/T=1.1$  より高温場では着火遅れ期間が短期化しており、直鎖アルカン燃料の特徴が捉えられていることが分かった。これから実験と数値計算の結果の比較を行っていく。まず JetSurF ver2.0 で得られた計算結果は  $1000/T < 1.1$  の領域しか計算していない。これは JetSurF ver2.0 がバイオジェット用に作成されたものであり低温場での燃焼を想定していないため、精度の保証されている高温側の計算結果のみ掲載している。はじめに、 $1000/T < 1.1$  の高温領域に着目すると LLNL と JetSurF ver2.0 を用いた数値計算結果が概ね同じような値を示しているのに対し、KUCRS は両モデルの半分程度の着火遅れ期間を示していることから、KUCRS で作成したモデルでは高温側で着火遅れ期間を過小評価する可能性

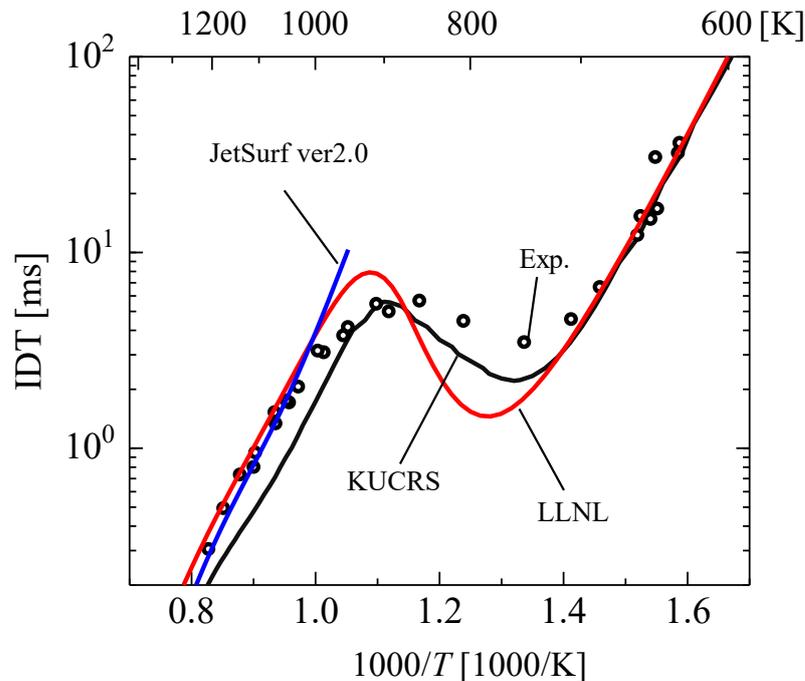


Fig.3.11. Variations of pressure and OH signal of n-nonane (1.0 MPa, 629.6 K and  $\Phi = 1.0$ ).

があることが示唆された。  $1000/T < 1.1$  の領域の実験値と計算値を比較すると LLNL や JetSurF ver2.0 はよい一致を見せているのに対し、KUCRS を用いた計算結果は着火遅れ期間を過小評価しており、実験値との比較からも KUCRS のモデル精度には疑義が残る点も存在する。続いて  $1000/T > 1.1$  の低温側に目を向ける。先述した通り、この温度域において JetSurF ver2.0 は低温条件を対象として作成されたモデルではないため低温側の比較には用いない。LLNL を用いた計算結果を見ると  $1.1 < 1000/T < 1.4$  の領域において着火遅れ期間が大きく変動し、強い負の温度依存領域が現れていることがある。同様に KUCRS も負の温度依存領域が表現されているがその影響は LLNL モデルを用いた計算結果よりも小さい。温度域  $1000/T > 1.1$  において実験値と計算値との比較を行うと、KUCRS モデルを用いた数値結果では、 $1000/T = 1.1$  の着火遅れ期間のピークや  $1000/T = 1.35$  の着火遅れ期間を良好に再現できることが判明した。一方、LLNL モデルを用いた計算結果はこれらを過大および過小評価してしまう傾向があることが明らかとなった。

次に、ノルマルノナンの着火遅れ期間を圧力を 1.0MPa に固定したまま当量比を変化させその影響について調査した。ここでは、KUCRS (図 3.12(a)), LLNL (図 3.12 (b)), さらに JetSurF v2.0 (図 3.12 (c)) の詳細反応機構について再検討を行った。

図 3.12 (a) は、実験と KUCRS モデルを使用した数値計算による着火遅れ期間を示している。当量比 1.0 と 1.5 の着火遅れ期間のシミュレーション結果は実験値と広い温度域においてほぼ重なり合っていることが確認できる。すなわち、化学量論比と燃料過剰条件 (rich 条件) における当量比の影響は僅かと言うことが分かる。一方、当量比 0.5 の燃料希薄条件 (lean 条件) では、特に負の温度依存領域 ( $1.1 < 1000/T < 1.5$ ) では、実測された着火遅れ期間は当量比 1.0 および 1.5 の着火遅れ期間よりもはるかに長くなることが示された。これは、特に負の温度依存領域において、燃料希薄 (低当量比) の影響が明らかになったことを示している。図 3.12 (a) では、当量比 1.5 の負の温度領域では着火遅れ期間がわずかに過小評価され、当量比 1.0 および 1.5 の高温領域では過大評価されているものの、KUCRS モデルを用いた数値シミュレーションによって実験結果がよく再現されていることがわかります ( $1000/T < 1.0$ )。一方、LLNL の数値結果 (図 3.12 (b)) では、中温域で大きな差が認められる  $1.0 < 1000/T < 1.4$ 。この違いは、数値シミュレーションでは負の温度依存領域が現れていない JetSurF v2.0 の結果 (図 3.12 (c)) によりはっきりと表れている。JetSurF v2.0 は、 $1000/T < 1.0$  [24] の高温条件でのみ検証されているため、高温域における着火遅れ期間で十分に精度よく再現されていると言える。ここで、KUCRS は良好な一致を示し、LLNL は実験で得られた着火遅れ期間を過小評価していますが、Yong らの研究では、それらの実験結果は LLNL によって十分に再現されているように見えました。この点で、Yong の実験は、前述のように着火遅れ期間を過小評価する可能性があるという事実に基づき、図 3.12、LLNL もノルマルノナンの着火遅れ期間を過小評価していると考えられる。したがって、KUCRS の詳細反応モデルを用いることによって、ノルマルノナンの着火遅れ期間を合理的に再現できると言える。

最後に、既往の研究との比較を行う。図 3.13 に、本研究で用いた衝撃波管で測定したノルマルノナンの着火遅れ期間と、0.5 および 0.9MPa のノルマルノナンの当量比 1.0 の Yong らの研究<sup>(6)</sup>との比較を示しています。著者の知る限り、衝撃波管を用いノルマルノナンの着火遅れ期間

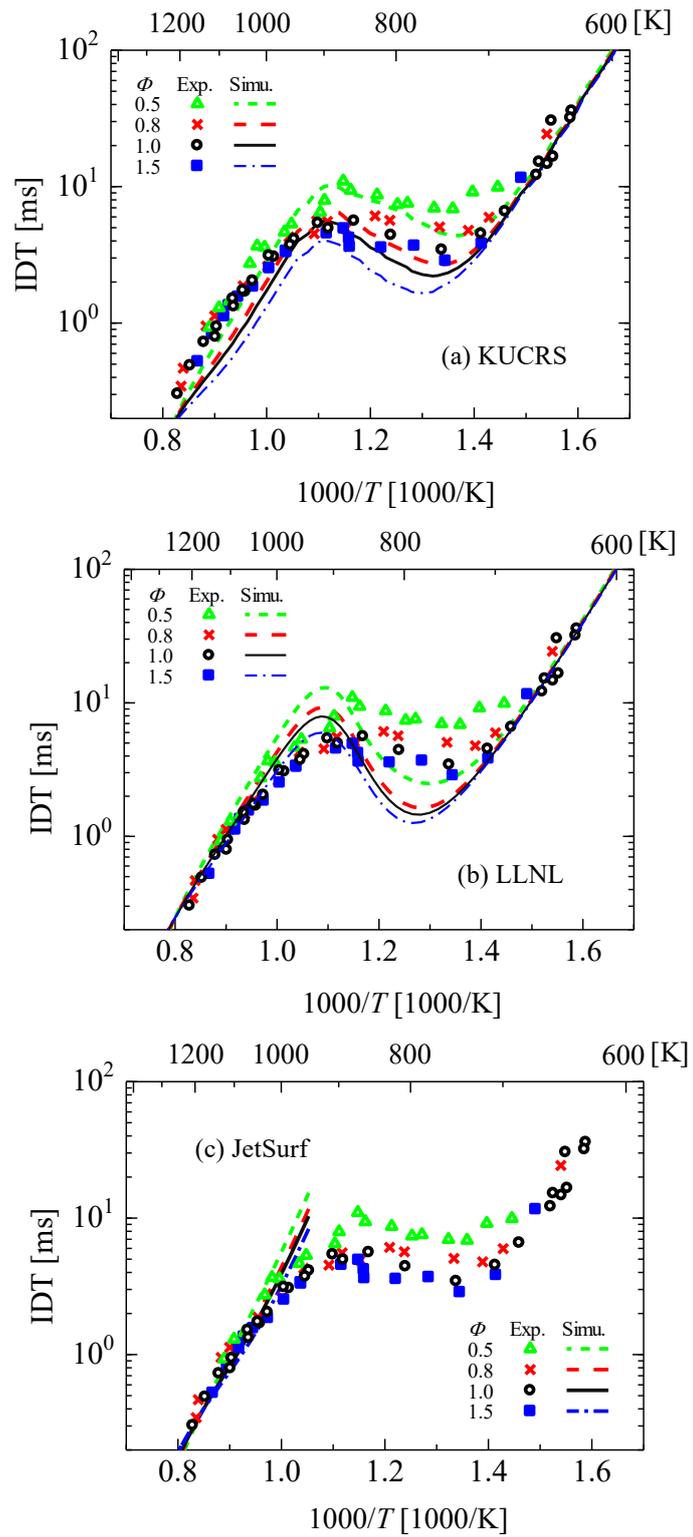


Fig.3.12. Ignition delay time of n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>/Ar/O<sub>2</sub> for  $\Phi = 0.5, 0.8, 1.0$  and  $1.5$  with  $P = 1.0\text{MPa}$  (symbols: experimental data, lines: numerical results with (a) KUCRS, (b) LLNL, and (c) JetSurf).

を低温域まで測定した方向は、Yong らの研究のみである。0.5 MPa の結果を見ると、本研究では広範囲の温度の着火遅れ期間が測定できたが、Yong の研究では範囲は  $1000/T < 0.93$  の高温域に限られている。0.9 MPa の条件では、本研究で測定された結果は、 $1000/T = 1.4$  で最大 4.4ms の差が認められるが、広い温度範囲で Yong の研究と一致している。この結果からも、本研究で開発した衝撃波管得られる実験データの測定精度の良さが確認された。 $1000/T = 1.4$  における着火遅れ期間は、Yong らの測定結果よりもわずかに長い着火遅れ期間が観測されたが、この差は CRV 法を導入した影響であると考えている。Yong らの研究では、従来法の高圧管と低圧管からなる 2 領域を用いる手法が使用されているため、remote ignition による被駆動区間に不均質な温度分布が生じたことにより、着火遅れ期間が過小評価されている可能性がある。事実として、Yong らの研究では、CH 自光が増加する前に圧力が上昇しているようなデータが観測されている。これは、remote ignition の影響を示している。一方、本衝撃波管では、CRV 法を採用することで、こうした欠陥要因を概ね解消し、圧力の変動は、OH 自発光の変動と対応しているため、本装置で取得した着火遅れ期間は、Yong らのものよりも長い値が測定されたと考えられる。

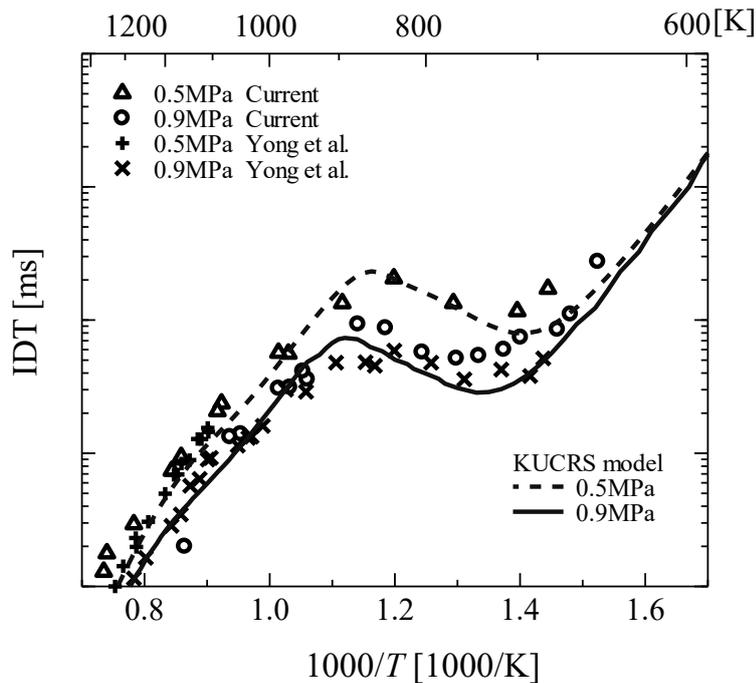


Fig.3.13. Comparison of experimental results in this study (diluent is (21% O<sub>2</sub> / 79% Ar)) and those of Yong et al. (diluent is air)<sup>(61)</sup>, lines are numerical simulations using KUCRS model (b).

#### 3.4.4 n-Alkane の着火遅れ期間の比較

ノルマルヘプタン (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)、ノルマルノナン (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>)、ノルマルドデカン (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) の着火遅れ期間を比較したグラフを図 3.14 に示す。図より、ノルマルドデカンの着火遅れ期間もノルマルヘプタン、ノルマルノナン (以降 n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>12</sub> と表記) と同様に大きな負の依存領域が確認された。よって、本研究で測定した直鎖構造のアルカンでは高温域の着火遅れ期間が低温域

のものよりも長くなる現象が確認されたことになる。続いて、炭素数での比較を行う。まず、 $1000/T < 1.1$  の領域では、 $n-C_7$ 、 $n-C_9$ 、 $n-C_{12}$  全て同程度の着火遅れ期間を有しており、高温域での着火遅れ期間の差はほとんど生じないことが分かった。続いて、 $1000/T > 1.1$  の低温域については炭素鎖によって明らかな差が生じている。例えば、 $1000/T = 1.33$  ( $T = 750\text{K}$ ) の着火遅れ期間は  $n-C_7$  は  $5.17\text{ms}$ 、 $n-C_9$  は  $3.45\text{ms}$ 、 $n-C_{12}$  は  $3.92\text{ms}$  となっており、炭素数が多い  $n-C_9$  や  $n-C_{12}$  の着火遅れ期間が短くなった。また、 $n-C_7$  と  $n-C_9$  の着火遅れ期間の差が  $1.72\text{ms}$  に対して、 $n-C_9$  と  $n-C_{12}$  の差は  $-0.47\text{ms}$  となっており、炭素鎖に応じて単調に着火遅れ期間が短くなるわけではない。既往の研究で、Westbrook らにより直鎖アルカンの着火遅れ期間について化学的な知見から研究がなされており、直鎖アルカンの負の温度依存領域での着火遅れ期間は炭素数7までは炭素数が増えるごとに着火遅れ期間は短くなるが、炭素数8を超えるとほとんど短期化することではなくノルマルアルカンは同程度の着火遅れ期間をとると述べられている<sup>(64)</sup>。本研究で得られた直鎖アルカンの着火遅れ期間も同様の傾向を示しており、これまで、測定例のない10気圧程度の着火遅れ期間に対しても同様の特性が見られることが明らかとなった。

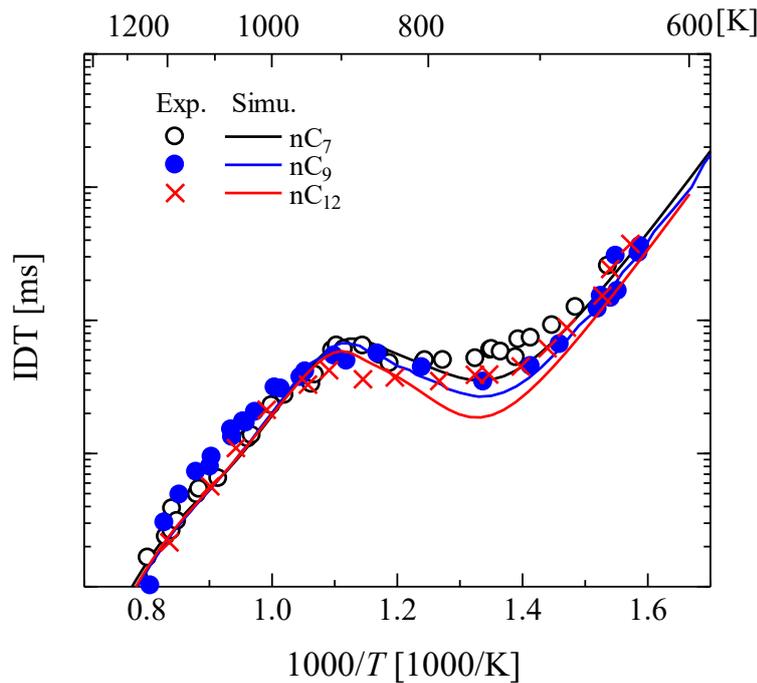


Fig.3.14. Ignition delay time of n-heptane, n-nonane and n-dodecane (1.0 MPa,  $\Phi = 1.0$ ).

### 3.5 ノナン ( $C_9H_{20}$ ) 構造異性体の着火遅れ期間

ここでは、分子構造が着火遅れ期間に与える影響を解明すべく、枝分かれ構造を有するアルカンに着目し研究を進めた。第1章でも言及したように、バイオ燃料は軽油やジェット燃料のような比較的炭素数の多い化石燃料に対する代替燃料と考えられてきたが、近年、開発が進められている次世代バイオ燃料はガソリン燃料の代替燃料として取り扱える可能性があるという注目を集めている。そこで、ガソリンに含まれている成分であり、尚且つ、様々な枝分かれ構造を有するノナン構造異性体を対象として着火遅れ期間の測定を行った。

ノナン構造異性体は全35種の異性体から成り、メチル基を持たないノルマルノナンから、4つのメチル基を持つテトラメチルペンタンまで多様な分子構造を持つ。本節では、特に、メチル基の数に着目し、ノルマルノナン、2メチルオクタン、2,4ジメチルヘプタン、2,2,4,4テトラメチルペンタン(図3.15)の計4種を対象燃料とした。なお、各化学種のメチル基の数は順に0, 1, 2, 4である。分子構造の異なるノナンの着火遅れ期間の測定と詳細反応機構を用いた0次元計算と比較した後、分子構造により、各化学種の反応にどのような差異があるのか分析を行った。

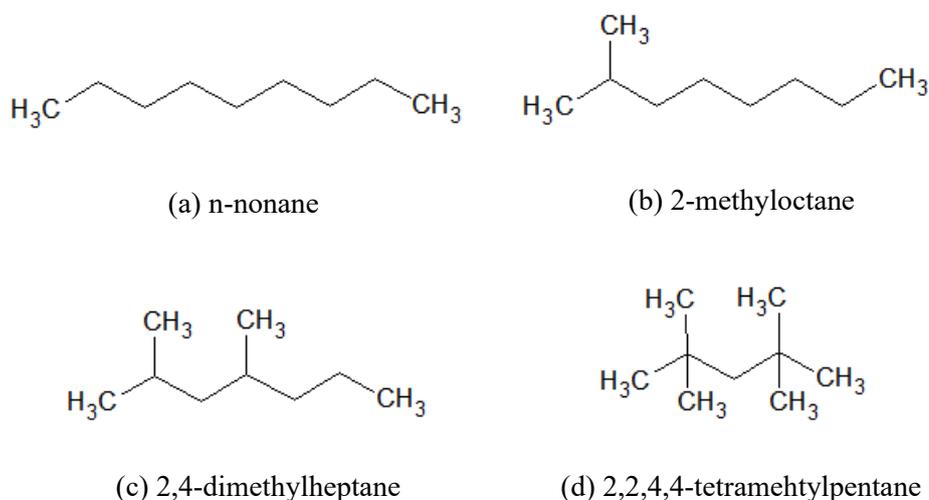


Fig. 3.15. Structure of normal Alkanes.

#### 3.5.1 実験条件

ノナン構造異性体の着火遅れ期間測定に用いた実験条件を表3.4に示す。対象となるノナン構造異性体はノルマルノナン、2メチルオクタン、2,4ジメチルヘプタン、2,2,4,4テトラメチルペンタンの4つを対象とした。圧力を10気圧に固定し、620–1280Kの温度範囲で測定を行った。酸化剤には $O_2/Ar$ (21/79)混合気を用いた。各燃料は、当量比0.5, 0.8, 1.0, 1.5の範囲で測定を行った。燃料の凝縮を防ぐため、Test section および Test section に取付けられた混合装置はリボンヒータを用い120°Cまで昇温した。

Table3.4 Experimental condition for ignition delay time of nonane isomers

Fuel	n-nonane (n-C9) 2-methyloctane (2mC8) 2,4-dimethylheptane (24mC7) 2,2,4,4-tetramethylpentane (2244mC5)
Pressure	10atm
Temperature	620 - 1250 K
O <sub>2</sub> / Ar	21 / 79
Equivalence ratio	0.5, 0.8, 1.0, 1.5

### 3.5.2 数値計算

ノルマルアルカンの検証時と同様に数値計算には、Chemkin-Pro の Closed Homogeneous Reactor モデルを使用し、定容条件で計算を行った。実験に合わせ、圧力 10atm、温度 600-1300K、当量比 0.5, 0.8, 1.0, 1.5 の条件下で計算を行った。数値計算に必要な詳細反応機構はノルマルノナン、2メチルオクタンについては、LLNL のメカニズムが適用できるが、2,4ジメチルヘプタンや2,2,4,4テトラメチルペンタンについては未だ詳細反応機構が提案されていない。そのため、任意の化学種の詳細反応機構を作成できる KUCRS を用い作成した反応機構を用いた。本検証に用いた詳細反応機構を表 3.5 に示す。

Table3.5 Detailed reaction mechanisms of nonane isomers

Model	Fuel	Species	Reactions
KUCRS	n-C9	663	1742
KUCRS	2mC8	1249	3256
KUCRS	24mC7	1771	4455
KUCRS	2244mC5	416	1132
LLNL	n-alkanes up to C16 2-methyl alkanes up to C20	7171	31669

## 3.5.3 実験結果

ノルマルノナンの結果については、3.4.3に記載したため、ここでの説明は割愛する。図3.16に圧力10atmにおける2メチルオクタンの着火遅れ期間を示す。図には、当量比0.5-1.5のさまざまな条件下で実験値および数値計算から得られた着火遅れ期間を載せた。数値計算には、KUCRS (図3.16(a)) およびLLNL (図3.16(b)) により公開されている詳細反応機構を使用し、各モデルと実験値の比較を行った。 $\Phi = 0.5$ における2mC8の着火遅れ期間の実験値は、非常に限られた条件下で取得された。実験値と計算値を比較すると、KUCRSの数値結果(図3.16(a))は、高温( $1000/T < 1.0$ )と低温( $1000/T > 1.3$ )の領域でわずかにずれているが、中温域( $1.0 < 1000/T < 1.3$ )でよく一致した。一方、図3.16(b)に示したLLNLの数値結果との比較では、中温域( $1.0 < 1000/T < 1.2$ )において、実験で得られた着火遅れ期間よりも着火遅れ期間を過大に評価されており低温酸化反応が過剰に評価されている。その反面、高温領域( $1000/T < 1.0$ )

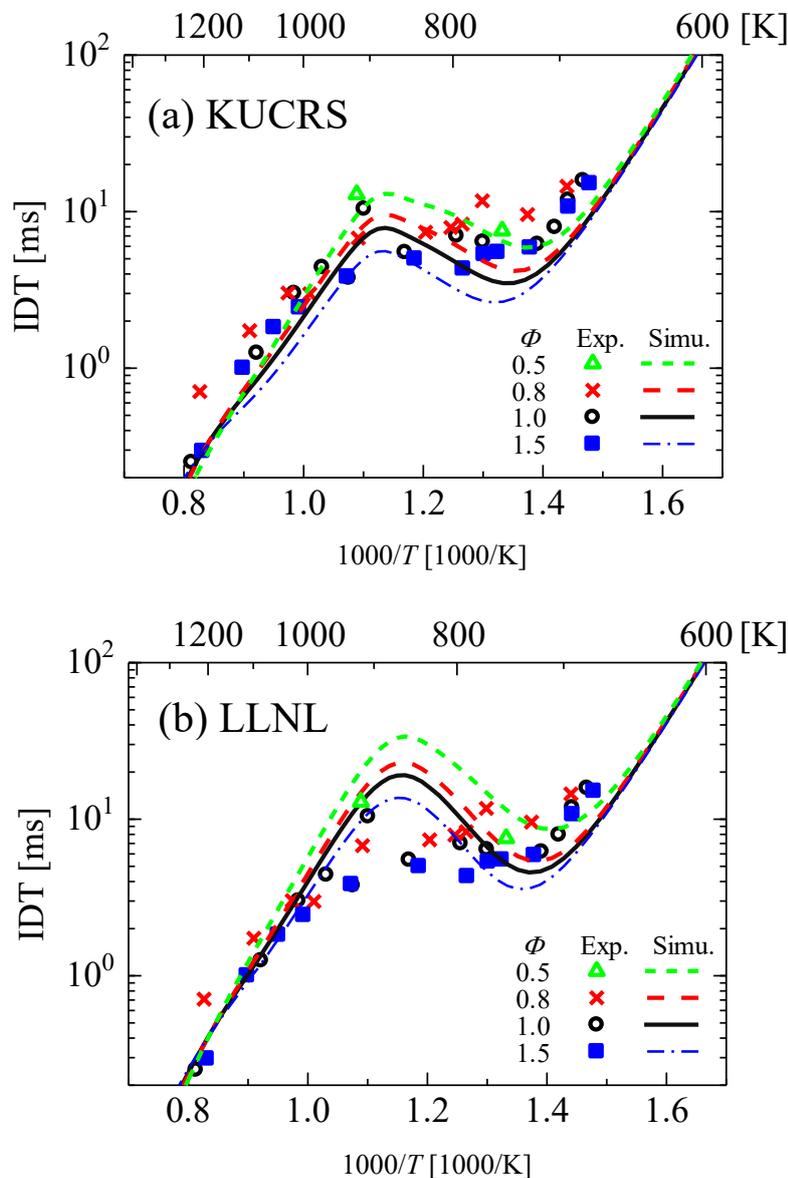


Fig.3.16. Ignition delay time of 2mC<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> for  $\Phi = 0.5, 0.8, 1.0$  and  $1.5$  with  $P = 1.0$  MPa (symbols: experimental data, lines: numerical results with (a) KUCRS and (b) LLNL).

で良好な一致を示し、 $1000/T > 1.3$  の低温領域においてもわずかな過小評価に留まった。これらの結果から 2mC8 の着火遅れ期間を評価する際は、KUCRS の詳細反応機構を使用することで広範囲の温度での実験値を再現することができる。図 3.17 に、24mC7 の着火遅れ期間の実験値と KUCRS による数値計算結果を示す。2mC8 の時と同様に、 $\phi = 0.5$  の条件ではほとんど発火しないため、着火遅れ期間は測定できなかった。 $\phi = 1.0$  の量論条件と、 $\phi = 1.5$  の燃料過剰条件で得られた実験値を比較すると着火遅れ期間は、高温 ( $1000/T < 1.1$ ) と低温 ( $1000/T > 1.3$ ) の領域でほぼ同じ着火遅れ期間を示す傾向にあるが、中温域 ( $1.1 < 1000/T < 1.3$ ) では、燃料希薄状態の場合、IDT は特に低温領域 ( $1000/T > 1.3$ ) で増加する。KUCRS を使用した数値計算結果は、高温から中温領域 ( $1000/T < 1.2$ ) の実験結果とよく一致していることが示された。

図 3.18 に、様々な当量比条件における 2244mC5 の着火遅れ期間を示す。図中、実線は KUCRS による数値結果を表している。 $\phi = 0.5$  の着火遅れ期間は、 $1000/T < 1.1$  の範囲でのみ測定できた。低温条件の着火遅れ期間が測定できなかったのは、2244mC5 の着火遅れ期間が長く、本衝撃波管で測定可能な範囲を超えたためと考えられる。燃料過剰条件 ( $\phi = 1.5$ ) の着火遅れ期間は、ほぼすべての実験温度範囲で量論条件 ( $\phi = 1.0$ ) とほぼ同じ値を示した。燃料希薄条件では、着火遅れ期間は当量比の減少とともにわずかに増加した。KUCRS を用いた数値計算結果は、本研究で測定した温度範囲での実験結果をよく再現した。このことから、2244mC5 のような高分岐なアルカン燃料に対しても KUCRS を用いることによって、着火遅れ期間を再現することが可能ということが示された。

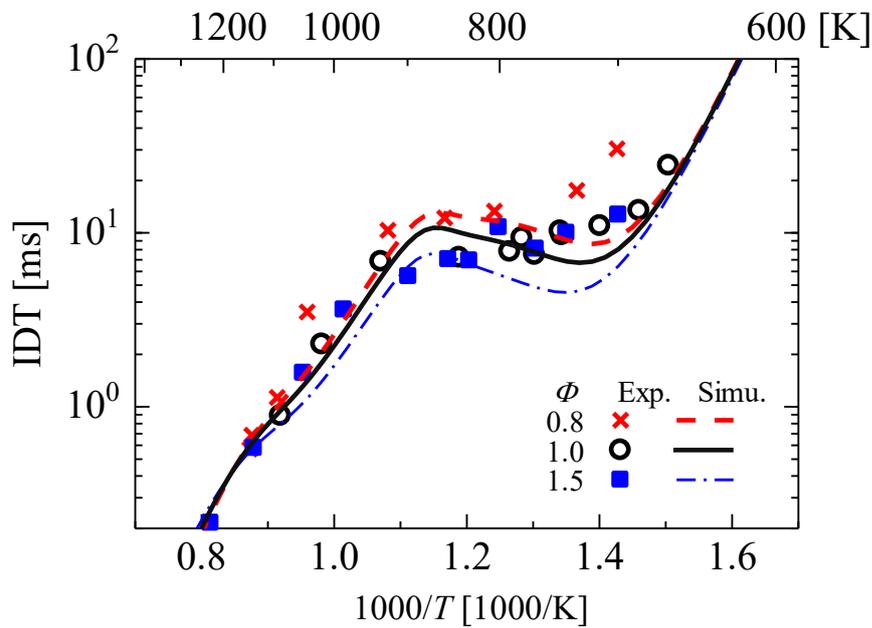


Fig.3.17. Ignition delay time of 24mC7/Ar/O<sub>2</sub> for  $\phi = 0.5, 0.8, 1.0$  and  $1.5$  with  $P = 1.0$  MPa (symbols: experimental data, lines: numerical results with KUCRS).

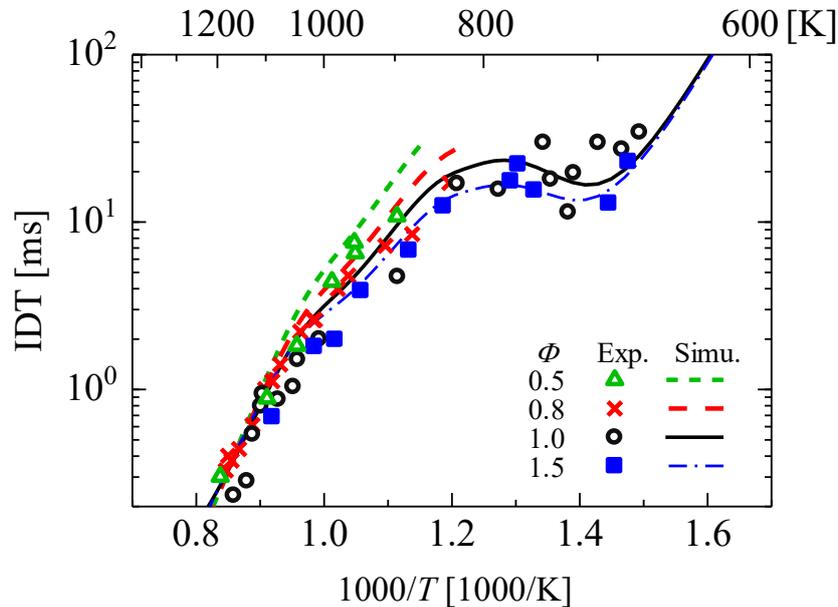


Fig.3.18. Ignition delay time of 2244mC<sub>5</sub>/Ar/O<sub>2</sub> for  $\Phi = 0.5, 0.8, 1.0$  and 1.5 with 1.0 MPa (symbols: experimental data, lines: numerical results with KUCRS).

最後に、本研究で測定されたノナン構造異性体の着火遅れ期間の比較を行った。図 3.19 は、 $P = 10\text{atm}$ 、 $\Phi = 1.0$  における、ノルマルノナン (n-C9)、2-メチルオクタン (2mC8)、2,4-ジメチルヘプタン (24mC7)、および 2,2,4,4-テトラメチルペンタン (2244mC5) の着火遅れ期間を示す。図 3.19 の破線は数値計算結果ではなく、実験より得られた結果から描いたガイドラインであることに注意されたし。図 3.19 より、ノナン構造異性体における着火遅れ期間の違いは、低温から中温領域 ( $1000/T > 1.1$ ) の範囲で顕著に表れるのに対し、高温領域 ( $1000/T < 1.1$ ) でほとんど差が生じないことが分かる。顕著に差が見られた低中温領域での着火遅れ期間は、n-C9 の最も短く、分子中の分岐の数が増える (n-C9 < 2mC8 < 24mC7 < 2244mC5) 順に長くなることが実験的に示された。1000/T = 1.35 ( $T = 750\text{K}$ ) に温度を固定し観てみると、n-C9 の着火遅れ期間は 3.45ms、2mC8 で 6.21ms、24mC7 で 10.24ms、2244mC5 で 30.0ms であった。低温から中温領域での大きな差が生じたのとは対称的に、高温域の着火遅れ期間は、本研究で測定を行った条件下ではほぼ同じ値となった。

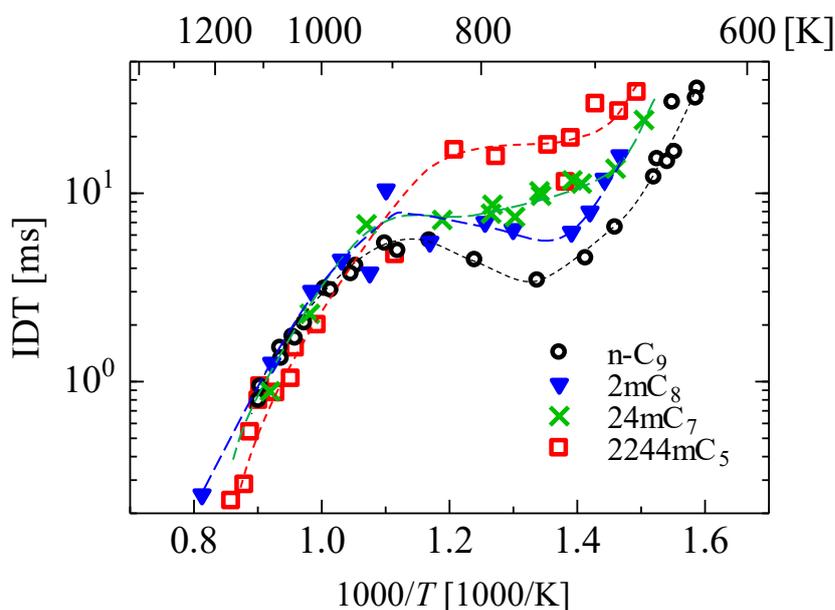


Fig. 3.19. Ignition delay times of  $C_9H_{20}$  isomers ( $P = 1.0\text{MPa}$ ,  $\Phi = 1.0$ ).

### 3.5.4 反応経路解析

低中温域での化学反応プロセスは、アルカンの異性体によって異なる反応性を示す。図 3.20 に n-C9 の低温酸化反応の経路を示します。n-C9 の反応は、燃料である n-C9 から H 原子が引き抜かれる反応から始まる。元の燃料（図 3.20 の n-C9）は主に  $C_9H_{19}OO$  に変換され、引き続いて 2 つの反応経路に分岐する。それは、(1) アリルペルオキシラジカルからの  $HO_2$  が生成される反応と、(2) QOOH ラジカルを形成する反応である。QOOH ラジカルを形成した反応はその後、3 つの反応経路に分岐する。(1) 低温鎖分岐 (LTCB) と抑制経路につながる反応、(2) 環状エーテルの形成、(3) QOOH ラジカルの  $\beta$  開裂である。これらの反応が競合するため、各異性体燃料の反応性を制御すると考えられている。Sarathy らは、ノルマルアルカンとモノメチルアルカンの反応性の違いについて、低温酸化反応は、初期の H 原子引き抜き位置に応じて、モノメチルアルカンでは非常に遅くなり、代わりに環状エーテルが急速に形成されることを指摘した<sup>(58)</sup>。Wang らは、2-メチルヘプタンと 3-メチルヘプタンの反応性を調査し、低温および NTC 領域で 3-メチルヘプタンが 2-メチルヘプタンよりも反応性が低いことを示した。さらに、Wang らは、低温分岐を引き起こす 6 員環異性化は、初期の H 原子引き抜き位置に応じて 3-メチルヘプタンでは阻害され、その結果、環状エーテル形成反応が促進されると主張している<sup>(23)</sup>。また、Sarathy らによってジメチル化異性体 (2,5-ジメチルヘキサン) についても同様の効果が生じることが議論されている<sup>(62)</sup>。前述の結果[25, 58, 62]を考慮し、この研究では、ノナン異性体、つまり n-C9, 2mC8, 24mC7, および 2244mC5 の反応経路解析と Brute force 感度解析を実施し、低温分岐につながる反応経路に焦点を当てた分析を行った。

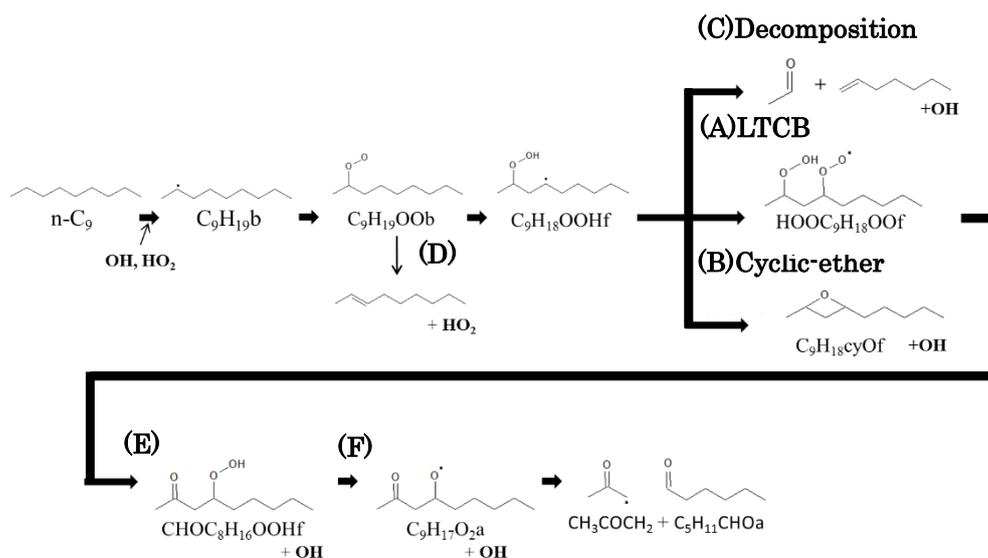


Fig.3.20. Representative reaction low temperature oxidation reaction pathway for n-C<sub>9</sub>.

低温酸化反応プロセスでの環状エーテル形成. 着火遅れ期間に関する (i) ~ (iv) の前述のプロセスの感度係数  $S$  は、次の式で求めることができる.

$$S = \frac{\log(\tau_{2k} / \tau_{0.5k})}{\log(2k / 0.5k)} \quad (3-17)$$

ここで、 $\tau_{2k}$  は 2 倍の速度係数を使用して計算された点火遅延時間であり、 $\tau_{0.5k}$  は半分の速度係数を使用して計算された着火遅れ期間です<sup>(63)</sup>. 分析は、1.0MPa, 750K, および  $\Phi = 1.0$  の場合に行われ、n-C<sub>9</sub> と 2244mC<sub>5</sub> の IDT の差が最大になります. 2mC<sub>8</sub> (2メチルオクタン) の場合、2メチルヘプタン<sup>(58)</sup> と同様の結果が得られている. 2メチルヘプタンと2-メチルオクタン(本研究)の構造の違いは直鎖の長さだけであり、反応経路の本質的な変化は予想されないため、この結果は合理的である. 次に、n-C<sub>9</sub>, 24mC<sub>7</sub>, 2244mC<sub>5</sub> の分析結果について詳しく説明する.

図 3.21 に 750 K における nC<sub>9</sub>, 24mC<sub>7</sub>, 2244mC<sub>5</sub> それぞれの感度解析の結果を示す. ここで、負の値に振れている感度は反応が着火遅れ期間を短縮し、反対に正の値に振れていれば着火遅れ期間を長期化させることを表している. 図 3.21 にはこれまで紹介してきた低温酸化反応や環状エーテル形成反応の他に低温条件での反応で重要な反応 (D, E, F) についても分析が行い (図 3.20), 各反応クラスの感度は、色の付いた範囲のバーで示した. 図中カラーバーに内包されたプロットは異性体を示している. 例えば、n-C<sub>9</sub> の酸化プロセスにおける QOOH には 26 の構造異性体が存在し、それぞれの異性体の各クラスの反応は着火遅れ期間に対して異なる感度を示すため、図中のように白色プロットで表現した. n-C<sub>9</sub> (図 3.21(a)) の場合、LTCB 反応の感度は明らかに負であるが、環状エーテルの形成と熱分解には正に振れる. LTCB の絶対値が最大となる反応前後の分子構造とその反応割合を図 3.22 (a) に示す. 2 回目の O<sub>2</sub> 付加反応への分岐率 (55.1%) は、他の 2 つの経路、環状エーテル形成 (39.7%) と熱分解 (5.2%) の分岐率を

上回っていることが分かる。

図 3.22 (b) および (c) は、24mC7 の代表的な反応経路を示している。図 3.22 (b) では、24mC7 の低温酸化反応は 2 級炭素からの H 原子引き抜きによって開始されます。その結果、分岐率は図 3.22 (a) に示すように n-C9 と同様になります。一方、図 3.22 (c) に示すように、3 級炭素から H 原子引き抜きによって反応が開始されると、ケトヒドロペルオキシド形成につながる六員環異性化がないため、2 回目の O<sub>2</sub> 付加が妨げられる。その結果、環状エーテル形成への分岐率が大幅に促進されている (77.1%)。図 3.21 (c) の LTBC は非常に遅いため、環状エーテル形成反応が連鎖移動反応であっても、図 3.21 (c) の環状エーテル形成反応は着火遅れ期

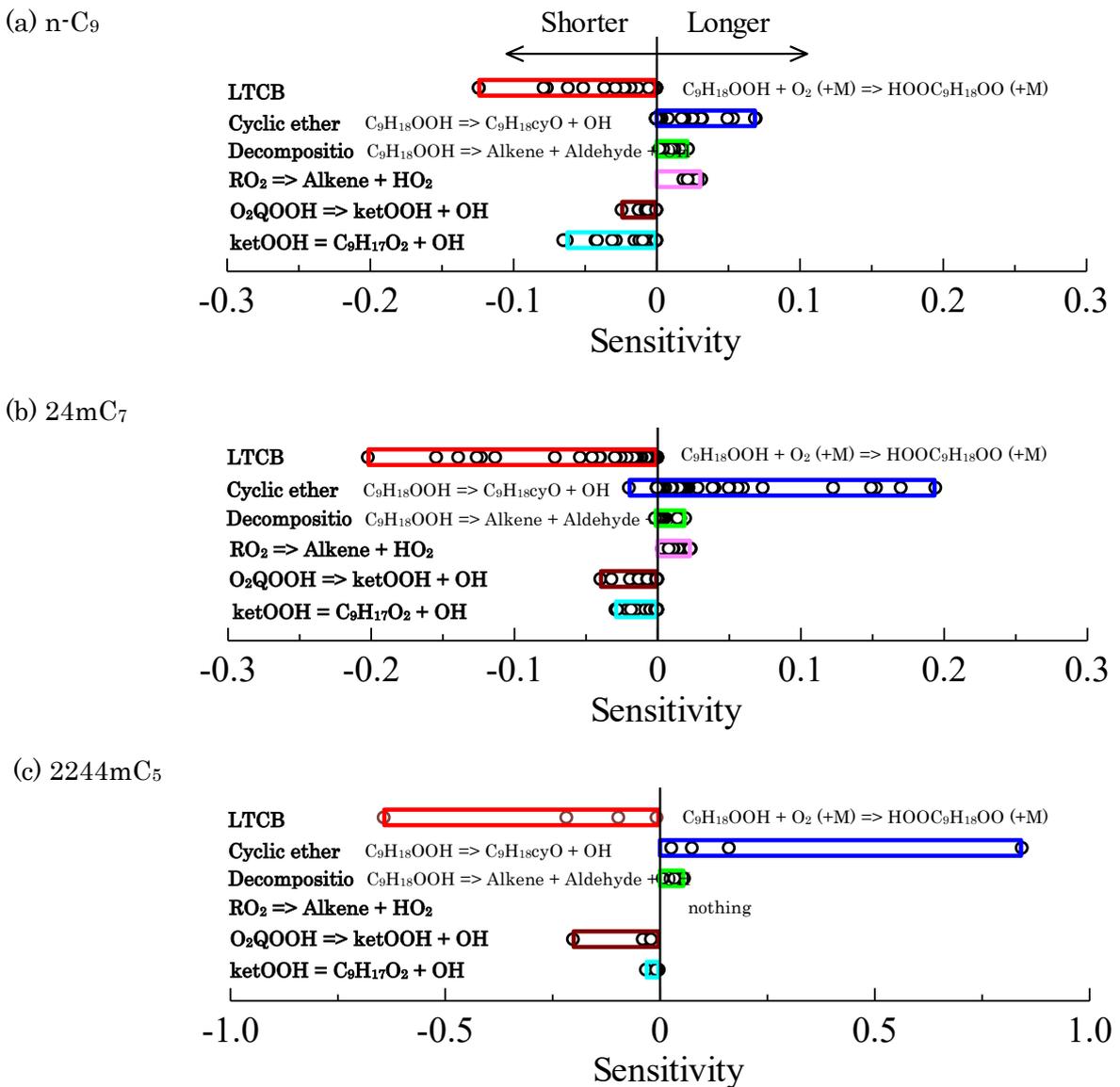


Fig.3.21. Sensitivity analyses of IDT for (a) n-C<sub>9</sub>, (b) 24mC<sub>7</sub> and (c) 2244mC<sub>5</sub> in O<sub>2</sub>/Ar at  $T = 750K$ ,  $P = 1.0MPa$  and  $\phi = 1.0$ .

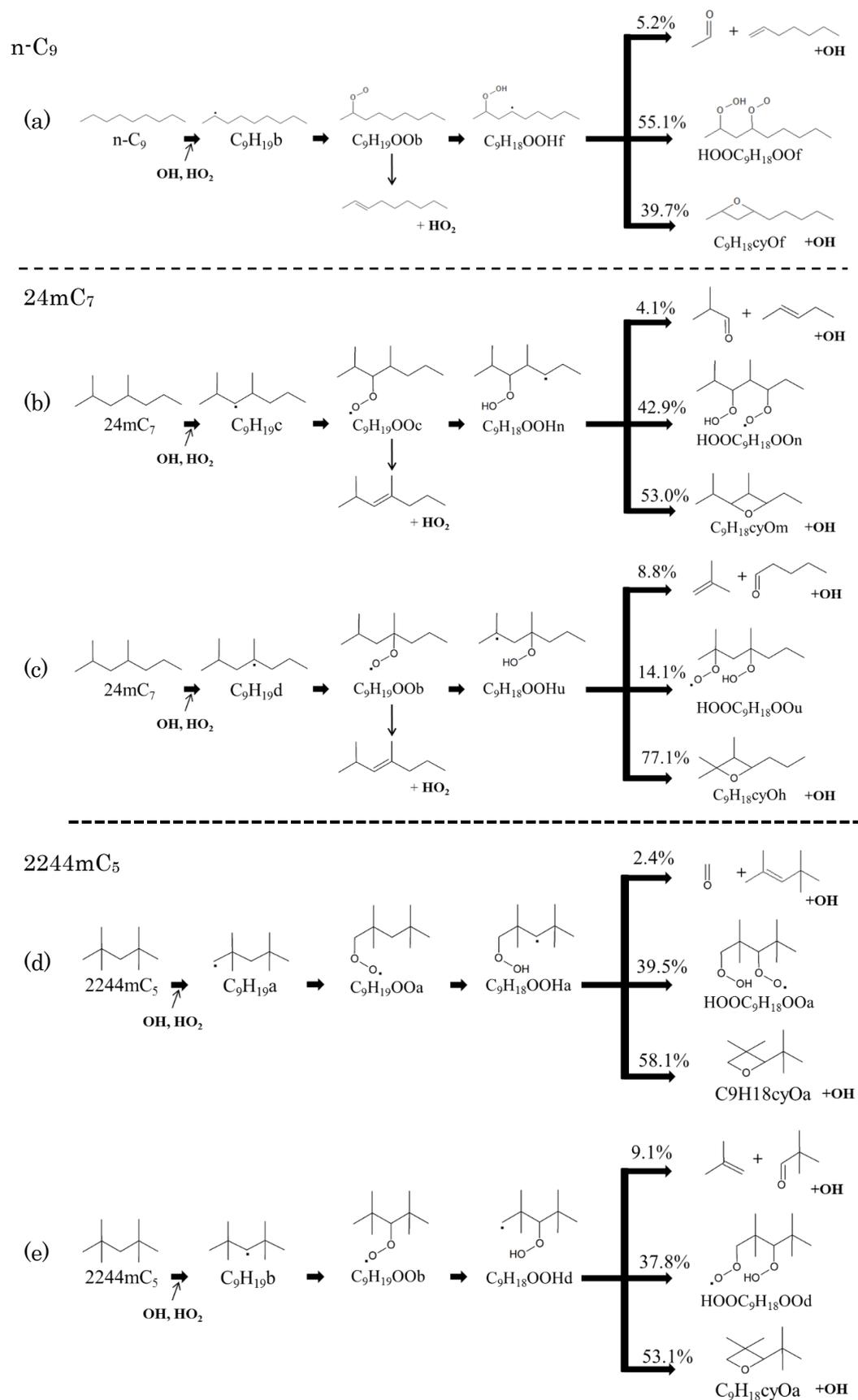


Fig. 3.22. Typical oxidation path of the low-temperature oxidation for (a)  $n\text{-C}_9$ , (b)  $24\text{mC}_7$  and (c)  $2244\text{mC}_5$  in  $\text{O}_2/\text{Ar}$  at  $T = 750\text{K}$ ,  $P = 1.0\text{MPa}$  and  $\Phi = 1.0$ .

間に対して負の感度を持つことに注意されたい (図 3.20(B)の記号を参照). 環状エーテル形成の負の感度は, 図 3.21(c) の反応に対応する. 同様の構造的影響は, Sarathy らによってすでに議論されている. 2,5-ジメチルヘキサンおよび2,7-ジメチルオクタンの場合. ただし, 24mC7では3級炭素サイトが隣接しているため, 2,4-ジメチルヘプタンの構造阻害効果の程度がより明確になり, 六員環の異性化がより強く阻害される<sup>(62)</sup>.

2244mC5に関しては, LTCB と環状エーテル形成の反応は非常に大きな感度の絶対値を示した. 2つの QOOH 異性体を介して進行する反応を図 3.22(d)および(e)に示す. 3.22 (d) および 3.22 (e) から, 2244mC5 には2級炭素が1つしかないことが分かる. したがって, 最初の H 原子の引き抜きや六員異性化に, 1級炭素原子の H 原子が含まれることとなり, 結果として, 低温酸化の速度は n-C9 および 24mC7 よりも LTBC へ流れる反応が少なくなる.

続いて, KUCRS と LLNL を使用した高温領域 ( $1000 / T < 0.8$ ) での着火遅れ期間の感度解析の結果について説明する. LLNL と JetSurF を用いた数値計算家かが n-C9 と 2mC8 の高温領域 ( $1.0 > 1000 / T > 0.8$ ) で実測された着火遅れ期間とよく一致するのに対し, KUCRS を使用した数値計算結果は着火遅れ期間を過小評価されているため, この温度域を対象に感度解析を行った. 表 3.6, 3.7 および図 3.23 に示す. それぞれの図表は, LLNL (表 3.6, 図 3.23(a)) および KUCRS (表 3.7, 図 3.23(b)) に対応しており, 解析を行った条件は  $\Phi = 1.0$  および  $T = 1000\text{K}$  の条件下での n-C9 の着火遅れ期間を感度解析した結果を示している. 両方の表の上部に負の感度を示す反応 (着火遅れ期間を短縮する) と下部に正の感度を示す反応 (着火遅れ期間を長期化する) の2つのパートで構成されており, 各パートには感度の高かった4つの反応を載せた. これらの表から, 高温領域での着火遅れ期間に対して支配的な反応は第4章で述べる層流燃焼速度とは異なるとが (第4章, 図 4.8 を参照), 感度の高い反応は負側と正側でほぼ同じであった. 負の感度が大きい KUCRS の反応 # 1551 は, 着火遅れ期間に強い影響を与えているように見えるが, 徹底的に分析を行った後でも, 着火遅れ期間が n-C9 と 2mC8 についてのみ過小評価されている理由を説明する明確な結論は得られなかった. 24mC7 や 2244mC5 の着火遅れ期間は KUCRS を使用することで十分に予測されていることから不可思議な結果となった. この n-C9 の高温領域における KUCRS の予測性に関する研究は, より広い範囲の温度, 圧力, および当量比でより多くの実験を行う必要がある.

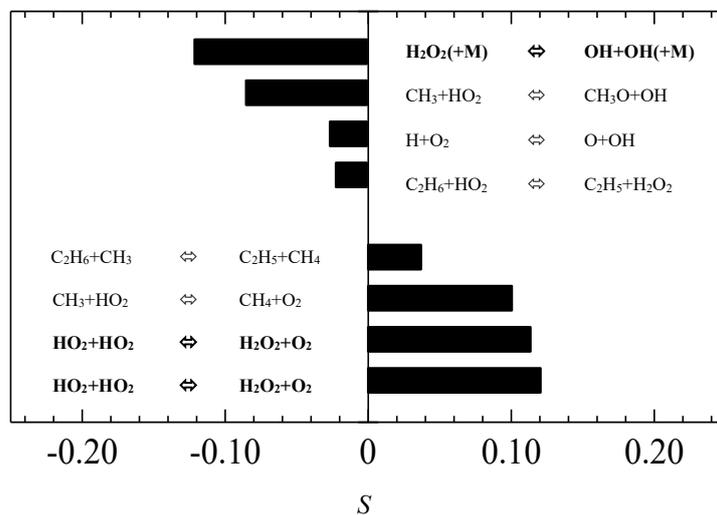
Table 3.6 High sensitivity reactions on IDT of n-C<sub>9</sub> with LLNL ( $\Phi = 1.0, T = 1000\text{K}$ ).

LLNL	Reac#	Reaction	S	A	b	E
	# 16	$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$	<b>-0.121</b>	2.950E+14	0	48430
Reduce	#109	$\text{CH}_3+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	-0.085	1.000E+12	0.3	-687.5
IDT	# 1	$\text{H}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}+\text{OH}$	<b>-0.027</b>	3.550E+15	-0.4	16600
	#158	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}_2$	-0.023	3.460E+01	3.6	16920
	#157	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_4$	0.0379	1.510E-07	6	6047
Increase	#110	$\text{CH}_3+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4+\text{O}_2$	0.1014	1.160E+05	2.2	-3022
IDT	# 15	$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	<b>0.1144</b>	2.140E+13	-0.3	37280
	# 14	$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	<b>0.1215</b>	1.140E+16	-0.3	49730

Table 3.7 High sensitivity reactions on IDT of n-C<sub>9</sub> with KUCRS ( $\Phi = 1.0, T = 1000\text{K}$ ).

KUCRS	Reac#	Reaction	S	A	b	E
	#1551	$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$	<b>-0.2304</b>	7.23E+13	-0.4	0
Reduce	#1567	$\text{CH}_3+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	-0.0543	1.10E+13	0	0
IDT	#1716	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}+\text{OH}$	-0.0515	3.20E+13	0	0
	#1536	$\text{H}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}+\text{OH}$	-0.0430	9.76E+13	0	14844.6
	#1653	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	0.0251	1.22E+30	-5.8	10100
Increase	#1550	$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	0.0388	1.32E+11	0	-1630
IDT	#1585	$\text{CH}_3+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4+\text{O}_2$	<b>0.0924</b>	3.60E+12	0	0
	#1549	$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	<b>0.1338</b>	4.22E+14	0	11983.7

(a) LLNL



(b) KUCRS

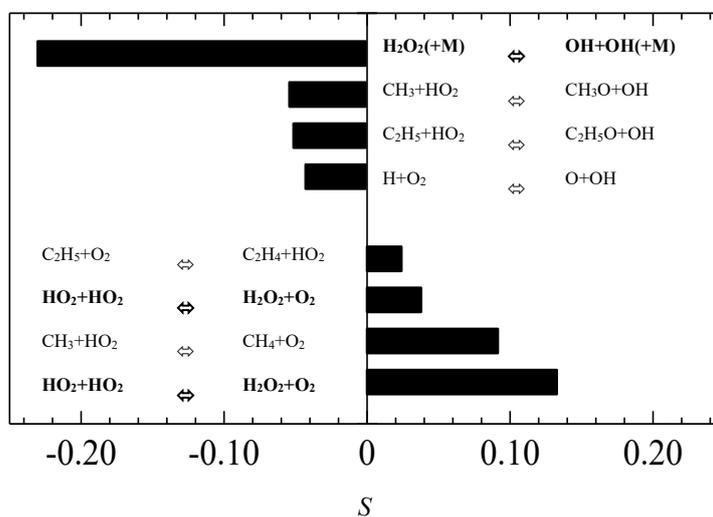


Fig. 3.23 Results of sensitivity analysis on IDT of n-C<sub>9</sub> with LLNL(a) and KUCRS(b) ( $\Phi = 1.0$ ,  $T = 1000\text{K}$ ).

### 3.6 アルカン混合燃料の着火遅れ期間

ここでは、実バイオ燃料を考慮して、アルカン燃料が混在した場合に着火遅れ期間に与える影響を検証する。燃料にはこれまで対象としてきた燃料の中でも着火遅れ期間に大きな差の生じた n-C9 と 2244mC5 を混合するほか、n-C9 に近い着火遅れ期間を示した 2mC8 と 2244mC5 の混合、炭素数の影響を確認するために n-C12 と 2,2,4,6,6 ペンタメチルヘプタン (22466mC7) を選択した (図 3.24)。3.5 節ではこれらの燃料を様々に混合着火遅れ期間に与える影響について調査を行った結果について述べる。

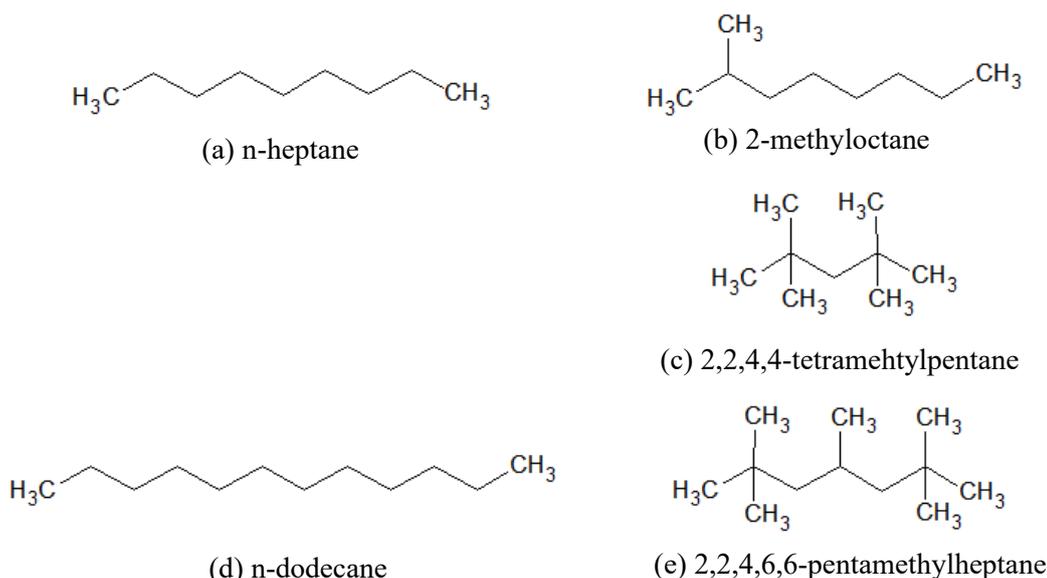


Fig. 3.24. Structure of alkanes for blend

#### 3.6.1 実験条件

試験に用いた混合燃料の構成および実験条件を表 3.8 に示す。混合燃料は全 4 種類作成した。まず、着火遅れ期間の大きく異なる①ノルマルノナン/2244 テトラメチルペンタン混合燃料、側鎖アルカンどうしからなる②2 メチルオクタン/2244 テトラメチルペンタン混合燃料、炭素数が異なる③ノルマルノナン/22466 ペンタメチルヘプタン混合燃料、炭素数が異なる場合においても同様の結果が導かれるか検証するために④ノルマルドデカン/2,2,4,6,6 ペンタメチルヘプタン混合燃料を用意した。圧力を 10 気圧に固定し、酸化剤には O<sub>2</sub> / Ar (21/79)混合気を用いた。各燃料は、当量比 1.0 に固定して測定を行った。また、混合割合の変化をみるために着火遅れ期間に最も差の生じた 750K に温度を固定し、各燃料割合を変更した際の着火遅れ期間の測定も行った。

Table3.8 Experimental condition for ignition delay time of mixed fuel

Fuel	① n-C9 / 2244mC5 (C9/C9) ② 2mC8 / 2244mC5 (C9/C9) ③ n-C12 / 2244mC5 (C12/C9) ④ n-C12 / 22466mC7 (C12/C12)
Pressure	10atm
Temperature	650 - 1200 K
O <sub>2</sub> / Ar	21 / 79
Equivalence ratio	1.0

### 3.6.2 数値計算

数値計算には、Chemkin-Pro の Closed Homogeneous Reactor モデルを使用し、定容条件で計算を行った。今回対象とした混合燃料には全て高分岐アルカンが入っており提案されている詳細反応機構がないため、詳細反応機構自動生成ツールである KUCRS を用いて各混合燃料の詳細反応機構を作成した。各反応機構の化学種数および反応数を表 3.9 にまとめた。

Table3.9. Detailed reaction mechanisms of mixed fuel.

Model	Fuel	Species	Reactions
KUCRS	n-C9 / 2244mC5	1009	2658
KUCRS	2mC8 / 2244mC5	1461	3898
KUCRS	n-C12 / 2244mC5	1592	3943
KUCRS	n-C12 / 22466mC7	2715	6614

### 3.6.3 実験結果

図 3.25 に n-C9 / 2244mC5 混合燃料の着火遅れ期間を示す。図には、n-C9 / 2244mC5 混合割合が (25/75), (50/50) の実測データを載せた。図中の線は数値計算結果を表しており、それぞれ混合割合が n-C9 / 2244mC5 = (100/0), (50/50), (25/75), (0/100) の 4 条件を表している。図より、混合燃料の着火遅れ期間は、着火遅れ期間の異なる 2 種の燃料の範囲で着火遅れ期間をとることが分かる。さらに、混合燃料の着火遅れ期間は混合割合に依存性があり、着火遅れ期間の短い n-C9 の割合 (NR: Normal ratio) が少ない NR = 25% 混合燃料の方が NR = 50% のものよりも着火遅れ期間が長くなることが確認された。

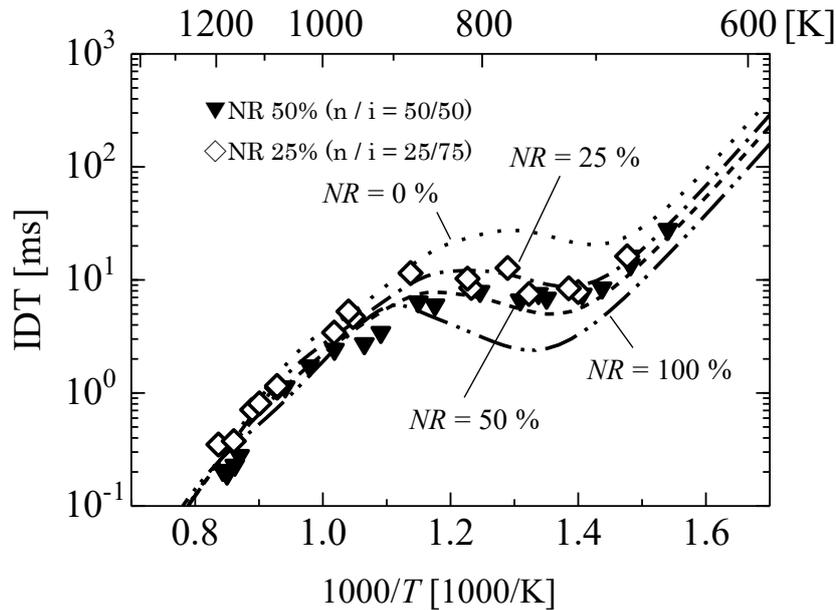


Fig.3.25. Ignition delay time of  $nC_9/2244mC_5$  for  $\phi = 1.0$  with  $P = 1.0$  MPa, lines are numerical simulations.

次に、単一燃料条件下で最も着火遅れ期間の差が生じた 750 K に温度をして混合燃料の混合割合を変化させた時の着火遅れ期間の挙動を観ていく。図 3.26 に、 $nC_9/2244mC_5$  と  $2mC_8/2244mC_5$  の二成分混合燃料の着火遅れ期間を示す。図で示した着火遅れ期間は  $750 \pm 15$  K の一定温度条件で測定されたものである。図 3.26 では、縦軸は着火遅れ期間であり、横軸は  $nC_9$  および  $2mC_8$  の体積分率を表している。例として、横軸の「0%」は  $[nC_9 : 2244mC_5 = 0\% : 100\%]$  に対応し、「100%」は  $[nC_9 : 2244mC_5 = 100\% : 0\%]$  に対応する。

図 3.26 より、混合燃料の着火遅れ期間は  $nC_9/2244mC_5$ 、 $2mC_8/2244mC_5$  の双方においてその比率に強い非線形依存性を示していることが分かる。例えば、 $2mC_8 = 0\%$  ( $100\% : 2244mC_5$ ) の着火遅れ期間は 30ms ですが、 $2mC_8$  の割合がわずか 10% 増加すると、着火遅れは 23ms まで大幅に減少する。 $2mC_8$  の比率を 30% に増やすと、着火遅れ期間は 10ms 未満になり、 $2mC_8$  の割合をさらに増やすと、着火遅れ期間が徐々に減少し、 $2mC_8 = 100\%$  の場合は最終的に 3.7ms になる。 $2mC_8/2244mC_5$  混合物の着火遅れ期間と  $nC_9/2244mC_5$  の着火遅れ期間を比較すると、 $2mC_8/2244mC_5$  混合物の着火遅れ期間が  $nC_9/2244mC_5$  混合物の着火遅れ期間と一致していることが確認され、分岐異性体は、その比率が通常または弱分岐異性体よりも大幅に高い場合にのみ、混合燃料の着火遅れ期間に強く影響する可能性が示唆された。

図 3.26 に示す KUCRS の数値結果は、着火遅れ期間の非線形性が強いにもかかわらず、ほぼすべての混合比率の範囲で正確に再現されている。したがって、前述の比較に基づいて、KUCRS はノナン構造異性体およびそれらの混合物の着火遅れ期間を予測するための効果的なツールであることが示唆された。

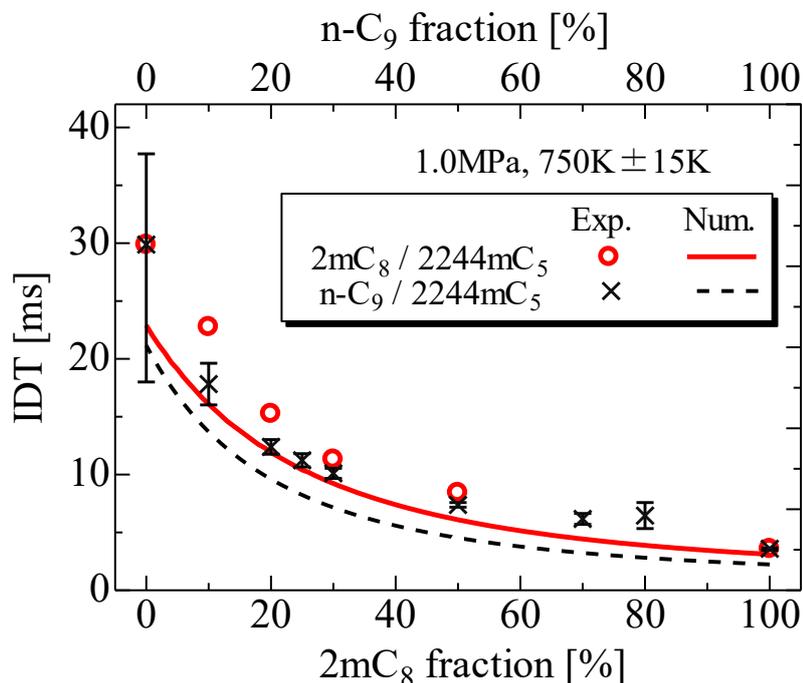


Fig. 3.26. Ignition delay time of binary mixture of n-C<sub>9</sub> / 2244mC<sub>5</sub> and 2mC<sub>8</sub> / 2244mC<sub>5</sub>

続いて、炭素数の異なる n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> 混合燃料と炭素数 12 のみで構成された n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub> 混合燃料の結果を図 3.27 に示す。先ほどの C<sub>9</sub> 異性体を混合した際と同様に炭素数の異なる n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> 混合燃料や炭素数の大きな n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub> 混合燃料についても着火遅れ期間の非線形性が確認された。図 3.27 より、n-C<sub>12</sub> の割合が 30% を超える時、混合した 2244mC<sub>5</sub> や 22466mC<sub>7</sub> の着火遅れ期間に左右されず 2 つの混合燃料はほぼ同じ着火遅れ期間を示すことが分かる。図 3.28 に、n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> 混合燃料および n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub> 混合燃料をそれぞれ (50/50) に配合した際の着火遅れ期間を示す。図 3.27 の 750K に温度を固定して行った実験と同様に、今回測定された 650-1200K の温度範囲においては全ての温度域で 50/50 に混合した燃料はほぼ同じ着火遅れ期間を示すことが明らかとなった。一方、図 3.27 において、n-C<sub>12</sub> の混合割合が 30% 以下の領域では n-C<sub>9</sub>/2244mC<sub>5</sub> 混合時と同様に着火遅れ期間が大幅に長期化する。尚且つ、ノルマルアルカンでは炭素数の長い燃料が短い着火遅れ期間を示していた。22466mC<sub>7</sub> を混合した燃料の方が明らかに着火遅れ期間が長くなった。これは、アルカン燃料の着火遅れ期間は分子構造の主鎖の長さだけでなく枝分かれ構造を持つことによって大幅に着火遅れ期間が長くなることを示している。アルカン燃料は分子に含まれる原子の数により、揮発性や粘度が変わる。今回の結果より、炭素数の少ないあるいは高分岐アルカンを混合することで長い着火遅れ期間を保ちながら燃料の物性値のみを変えることができる可能性が示された。

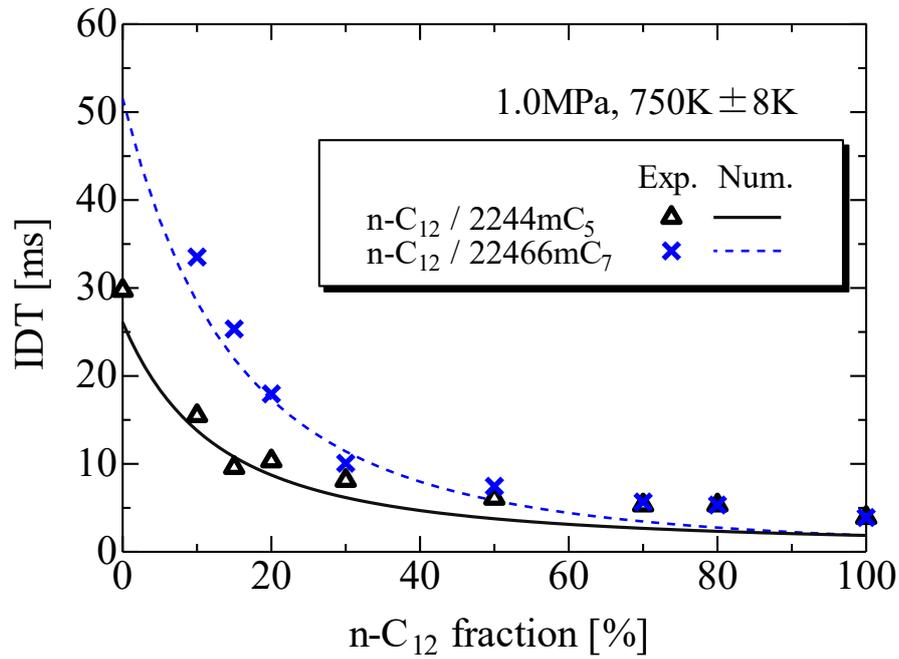


Fig. 3.27. Ignition delay time of binary mixture of n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> and n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub> obtained in previous work (symbols: experimental data, lines: numerical results with KUCRS).

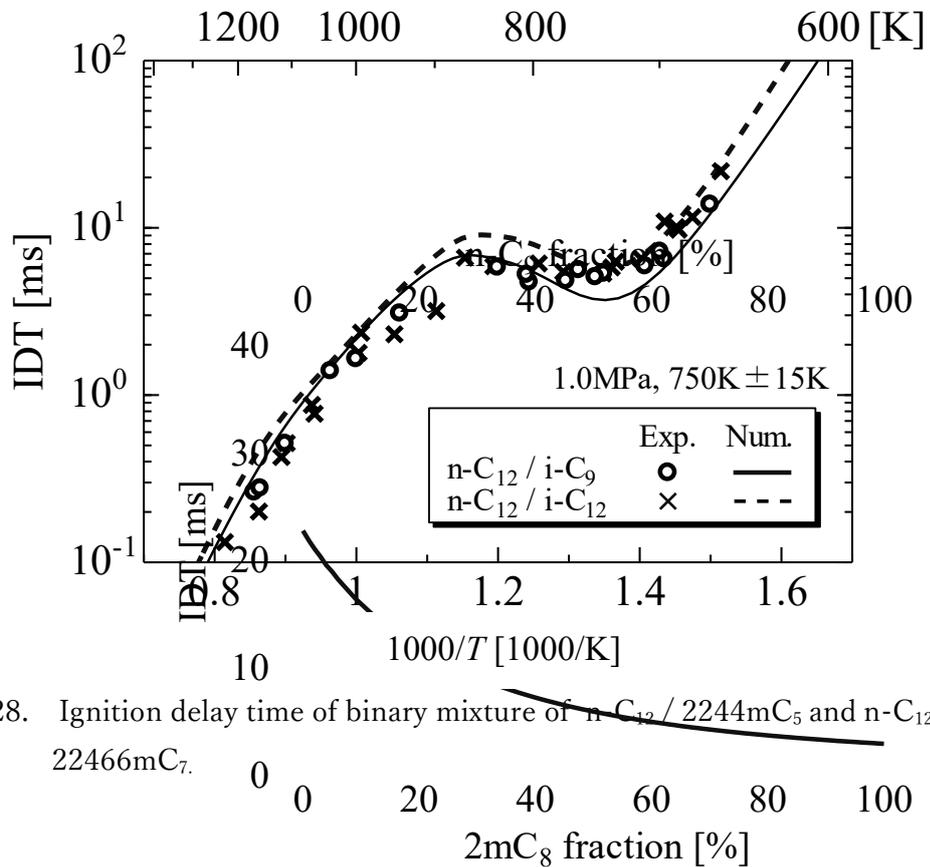


Fig. 3.28. Ignition delay time of binary mixture of n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> and n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub>.

## 3.7 結言

本章では、前半では、開発した衝撃波管で得られる着火遅れ期間がどのようなものか検証するためにノルマルヘプタンを対象に着火遅れ期間を測定した。その後、本論文の主題であるアルカン燃料の分子構造が着火遅れ期間に与える影響について明らかにすることを目的とした、ノルマルヘプタン、ノルマルノナン、ノルマルドデカンによる化学種の炭素数が着火遅れ期間に与える影響、ノナン構造異性体では、側鎖のメチル基の数が着火遅れ期間に与える影響について調査した。加えて反応経路解析と感度解析を行い、分子構造が着火遅れ期間に与える影響について分析を行った。また、実際にバイオ燃料は種々の化学種が混在した燃料となるとこから異なる着火遅れ期間を示す燃料を混合した際の着火遅れ期間の挙動を観察した。以上のことから、分かったことについて記述する。

1. CRV 法を導入した衝撃波管によるノルマルヘプタン/O<sub>2</sub>/Ar 混合気の着火遅れ期間の測定において、着火時に圧力の上昇が確認されたことから、CRV 法を用いても酸素濃度の高い条件下では、完全な反応抑制の効果を得られない。
2. 衝撃波管による着火遅れ期間の測定結果と 0 次元数値計算結果を比較すると、実測された着火遅れ期間は定容条件あるいは定圧条件で計算した着火遅れ期間の間に位置する。これは、実衝撃波管の高温高圧場が定容・定圧条件のどちらでもないことに起因する。
3. 上記、ノルマルヘプタンの着火遅れ期間は、KUCRS の詳細反応機構を用いることで精度よく再現することが可能である。
4. ノルマルヘプタン、ノルマルノナン、ノルマルドデカンの着火遅れ期間の比較において、炭素数が多くなるにつれ低温酸化反応による負の温度依存領域の着火遅れ期間は短期化することが確認された。また、この効果は炭素数が増える毎に小さくなる傾向にあり、ノルマルヘプタン—ノルマルノナンの着火遅れ期間の差よりもノルマルノナン—ノルマルドデカンの差の方が小さくなり、C9 以上のノルマルアルカンでは炭素鎖が長くなることによる着火遅れ期間の短縮化が生じない。
5. ノナン構造異性体の 4 種の着火遅れ期間の測定したところ、着火遅れ期間は、ノルマルノナン、2 メチルオクタン、2,4 ジメチルヘプタン、2,2,4,4 テトラメチルペンタンの順に着火遅れ期間が長期化する傾向が明らかとなった。このことから、化学種の側鎖についているメチル基が増えるごとに着火遅れ期間が遅延していくことが実験的に観測された。
6. ノナン構造異性体の着火遅れ期間について、最も着火遅れ期間に差の生じた 10atm, 750K において反応経路解析および感度解析を行った結果、この温度域で着火遅れ期間に対して支配的な反応は低温酸化反応、サイクリックエーテル反応の 2 つであり、化学反応進行時にどちらの経路を通り反応していくのか、その割合が着火遅れ期間に対して大きな影響を与える。

着火遅れ期間の長い2,2,4,4-テトラメチルペンタンでは、連鎖移動反応であるサイクリックエーテル、着火遅れ期間の短いノルマルノナンでは連鎖分岐反応である低温酸化反応の割合が多い。

7. アルカン燃料の低温反応における低温酸化反応、サイクリックエーテル反応の割合は分子構造に起因しており、2,4-ジメチルヘプタンの反応経路解析の結果から QOOH 以降の反応は酸素の付加位置により低温酸化反応とサイクリックエーテルの進行割合が極端に変わることが分かった。
8. 異なる着火遅れ期間を持つ燃料を混合した際の着火遅れ期間は混合割合に対して非線形的に着火遅れ期間が変化する。
9. KUCRS の詳細反応機構を用いることで非線形に変化する混合燃料の着火遅れ期間に対しても再現することが可能である。
10. n-C12 / 2244mC5 混合燃料と n-C12 / 22466mC7 混合燃料の着火遅れ期間を測定した結果、n-C12 / 22466mC7 混合燃料の方が着火遅れ期間が長かった。これと n-C9 と n-C12 単一の着火遅れ期間に差が生じなかったことから、C9 以上のアルカン燃料の着火遅れ期間は化学種の有するメチル基の数と強い相関関係を持つ。

## 第4章 アルカン燃料の層流燃焼速度

### 4.1 緒言

第4章では、燃料の重要な燃焼特性の燃焼速度の研究成果について紹介する。自動車用ガソリンエンジンは一般的にスパークプラグによる火花点火を行い、ピストンが上死点に到達したとき瞬時に燃焼を完了させることで効率良く出力を得ることが可能となる。瞬時にエンジン内燃焼を完結させるあるいは、点火のタイミングを制御する際に重要となるのが火炎伝播速度である。火炎伝播速度を把握することにより点火タイミングから燃焼室内の未燃ガスが完全に燃えきる時間を割り出し、適切な制御を行うことが可能となる。また、火炎伝播速度が速い燃料を作成することができれば、火炎伝播中にピストン内エンドガス部でノッキングが発生する前に燃焼を完了することができ、より効率の良い高温高圧条件でエンジンを運転することが可能となる。そのため、燃料の燃焼速度を知ることは、エンジン運転条件の改善、およびエンジンシミュレーションにおける火炎伝播モデルの向上などが期待できる。

本章では、燃焼速度の中でも、乱れのない静的な場で観測される層流燃焼速度 ( $S_L$ ) を対象とする。層流燃焼速度  $S_L$  は、未燃反応物に対して層流予混合火炎面が伝播する速度であり、可燃性混合物の代表的な物理化学的特性とされおり、内燃機関での乱流燃焼をシミュレートするための予混合乱流燃焼の様々なモデルで取り扱われている重要な入力パラメータです。また、第3章示した分子構造と着火遅れ期間の関係と対応されるため、対象燃料に、ノルマルノナンおよび2,2,4,4-テトラメチルペンタンを選択した。著者の知る限りでは、2,2,4,4-テトラメチルペンタンなどのノナン異性体の  $S_L$  のデータは未だ測定された例がない。球形燃焼器内で層流球形膨張火炎を使用して、ノルマルノナンおよび2,2,4,4-テトラメチルペンタンの  $S_L$  の値を当量比の関数として測定し、現在の数値シミュレーションによって予測されたものと比較し、ノナン ( $C_9H_{20}$ ) 異性体の反応特性に関する基本的な知識を得ることを目的とする。

## 4.2 実験装置

層流燃焼速度は、ノルマルノナン（以降、n-C<sub>9</sub>）/Air および 2,2,4,4-テトラメチルペンタン（以降、2244mC<sub>5</sub>）/Air 混合気の層流球形火炎が膨張を観測した後、火炎の伝播速度を求めることで決定される。条件は圧力1気圧、温度373Kとし、当量比0.7, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.4の計6条件で実験を行った。測定には、等温等圧条件を作り出すことのできる二重構造十字燃焼器を使用した。未燃反応物に関して、対応するアンストレッチ層流火炎速度  $S_u^0$  または  $S_L$  を抽出した。十字燃焼器と測定手法については、他の論文において詳細に議論されている<sup>(65-70)</sup>。そのため、本稿では要点を絞った十字燃焼器の紹介と、燃料を気化させるために新たにノナン異性体用の燃料予備気化加熱システムを設置したので、その詳細な説明に留める。

図4.1に十字燃焼器の概略図を示す。図には記載していないが図中の十字燃焼器は、それよりもさらに大きい圧力容器の中に設置されており二重構造となっている。水平に配置された大きな円筒形の鋼管とそれを取り巻く4つの小さな鋼管で構成されており、中央部インナー燃焼器に対して垂直に円筒形の鋼管が溶接されている。十字燃焼器の交差する中央燃焼室はほぼ球形で、最小直径は約300mmである。2枚の加熱されたプレートにはそれぞれ10HPモータが設置されており、モータを駆動することによりファンを回転させ燃料と空気を攪拌できるようにした。また、対になるように挿入されたスパーク電極の使い、燃焼器中央において火花点火を行う（図4.1に挿入しているシュリーレン画像を参照）。十字燃焼器の垂直円筒パイプには4つの大きな圧力解放バルブが対称に取り付けられており、ほぼ一定の圧力条件下で球形の層流予混合火炎を伝播させることが可能である。また、20本のヒーターで十字燃焼器を覆い、2つの平板ヒーターを用いて温度制御することにより、わずか±1℃の精度で、球形火炎伝播則を測定する中央部の100×100×100mmの領域を均一に加熱し、高温領域を生成した。さらなる詳細については、参考文献<sup>(69)</sup>を参照するとよい。

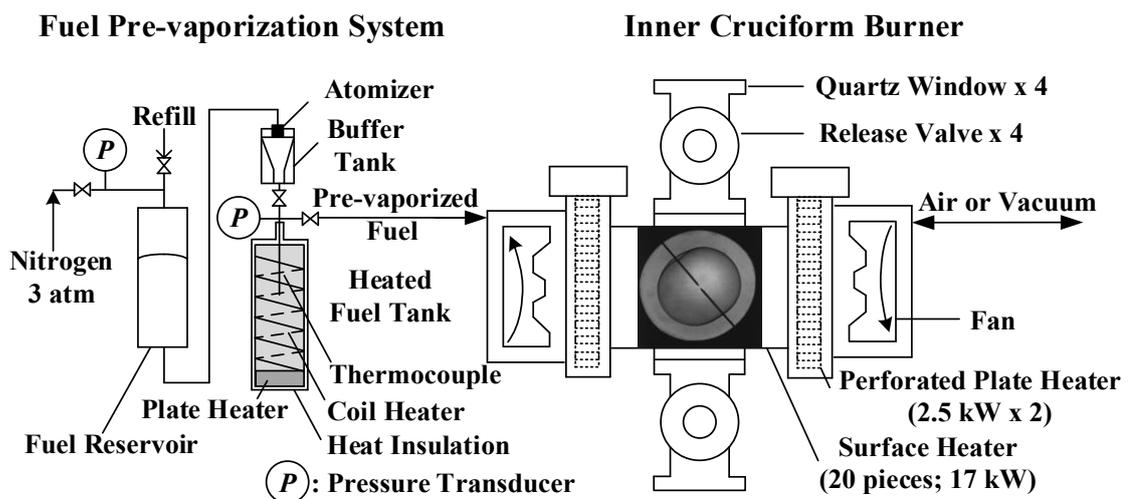


Fig.4.1. Schematic of the cruciform burner for laminar flame speed measurements. Left: A liquid fuel pre-vaporization heating system. Right: The heated cruciform burner resided in a huge outer pressure vessel (not shown)<sup>(69)</sup>.

図4.1の左側は、プレートヒーターを使用した燃料予備気化システムで、電気制御式のアトマイザーから十分な液体燃料を噴射する前に、加熱された燃料タンクを真空にする。n-C<sub>9</sub>と2244mC<sub>5</sub>の沸点はそれぞれ151°Cと123°Cであるため、液体燃料であるn-C<sub>9</sub>と2244mC<sub>5</sub>を完全に気化させるために、加熱燃料タンクの内部温度を160°Cに設定し、熱電対で温度のモニタリングを行った。次に373Kでn-C<sub>9</sub>/Airおよび2244mC<sub>5</sub>/Air混合気の層状火炎速度を測定する手順を説明する。まず、十字燃焼器の20本のプレートヒーターすべてを、テスト前の少なくとも4時間前に160°Cに温度設定し予熱した。次に、非常に細長い曲がりくねった加熱ストリップに溶接された2つの穴あきプレートヒーター<sup>(69)</sup>が作動し、250°Cまで温度を調節できる。そして、十字燃焼器内部を真空にした後、加熱燃料タンクからの予め気化させておいた燃料を分圧法によって、適切なモル分率(n-C<sub>9</sub>および2244mC<sub>5</sub>)となるように加熱された燃焼器に噴射し、燃焼器が1気圧に達するまで空気を充填した。事前に気化したn-C<sub>9</sub>の正確なモル分率が得られるように、燃料タンクと十字燃焼器の間の接続されたすべての供給ライン(配管とジョイントを約100°Cの温度に加熱するように徹底的な温度管理を行った。さらに、2つのファンを周波数 $f=30$  Hzで4分間逆回転させて、n-C<sub>9</sub>または2244mC<sub>5</sub>とAir混合気を十分に攪拌した。2つの逆回転するファンによる攪拌流れが2つの穴あき平板ヒーターを通過すると、効率的な乱流熱対流が形成され、実験領域で均一な温度分布を作り出すことができる。混合完了後、ファンの回転を止め、燃焼器内の流れを静止させた。

実験は、静止状態でスパーク電極を用いて混合気を中央で点火することにより始まる。800×800ピクセルの解像度で5,000フレーム/秒で動作するCMOS高速度カメラ(Phanton 711)を使用して、中央で点火された後、外側に伝播していく球状火炎のシュリーレン画像の時々刻々と記録した。各シュリーレンの火炎画像から、火炎に包まれた領域 $A(t)$ とその半径 $R_f(t)$ を計測する。シュリーレン火炎画像の典型例を図4.1に示している。これは、混合気は $\Phi=0.7$ 、n-C<sub>9</sub>/空気の測定結果を表している。点火後 $t=15$ ms、 $R_f=40$  mmでは、伝播する層流球形火炎では燃焼生成物はほとんど動かないため<sup>(71)</sup>、測定された $R_f$ は火炎の下流境界の $R_f$ に対応する。したがって、関連する火炎速度は、瞬間的な火炎速度 $S_b=dR_f/dt$ に等しく、火炎伸長率 $\kappa=(1/A)dA/dt=(2/R_f)dR_f/dt$ で表すことができる。ここで、下付き文字bは下流の燃焼状態(burned)を表している。最も一般的に使用される線形関係 $S_b=dR_f/dt=dR_f/dt$ を適用し、引き伸ばされた火炎速度データをゼロストレッチに外挿できると仮定する。ここで、 $L_b$ はマークスタインの長さです(詳細は<sup>(71)</sup>を参照)。下流の非延伸層流火炎速度 $S_b^0$ は、実験した全ての当量比について評価できる。さらに、非線形フィッティング法 $(S_b/S_b^0)\ln(S_b/S_b^0)=-2L_b/R_f$ <sup>(68,71)</sup>は、 $\Phi=0.7$ のリーン条件の場合のみ、n-C<sub>9</sub>および2244mC<sub>5</sub>双方に使用し得られた結果を比較することができる。ここで、線形関係から上流のアンストレッチ層状火炎速度は $S_L=(S_b/\rho_u)$ で求めることができる。ここで、 $\rho$ は密度、下付き文字uは上流の未燃状態(unburn)を表している。

### 4.3 実験条件

本研究では、 $C_9H_{20}$  異性体の上流のアンチストレッチ層状火炎速度 ( $S_L$ ) を、2つノナン異性体 ( $n-C_9$  と  $2244mC_5$ ) について調査した。これは、それらが着火遅れ期間に最も大きな差を示しているためである。図 4.2(a)および(b)に、 $n-C_9H_{20}$ /空気および  $2244mC_5$ /空気混合気の中央で点火された外向きに伝播する層流球形火炎の典型的な連続シュリーレン画像を示す。希薄条件 ( $\Phi = 0.7$ ) と過濃条件 ( $\Phi = 1.4$ ) の画像で、この時の有効ルイス数  $Le$  はそれぞれ 2.9 および 0.8 となる。(ルイス数  $Le$  は、熱拡散率と物質拡散率の比率として定義され、物質拡散率は、未燃ガスと既燃ガスとで異なる)。点火後の経過時間は、図 4.2 の各画像の左下に示している。画像のサイズは  $120 \times 120 \text{ mm}^2$  である。この研究で調べたすべての当量比条件 ( $0.7 \leq \Phi \leq 1.4$ ) で、 $n-C_9$  と  $2244mC_5$  の両方のケースで同様の層流球形火炎の発達を観察され、 $Le$  の低い燃料過剰条件では火炎表面でセル構造が観察された。図 4.3 は、典型的なように、伸張率  $\kappa = (2/R_f) dR_f/dt$  に対してプロットされた中央微分を使用して、火炎半径 ( $R_f$ ) とそれに対応する下流の伸びた火炎速度 ( $dR_f/dt = S_b$ ) の時間変化を表している。たとえば、 $n-C_9$  (a, b) および  $2244mC_5$  (c, d) の場合、双方の燃料には 3 つの異なる  $\Phi = 0.7, 1.0, \text{ および } 1.4$  が含まれている。

$n-C_9$  の場合は図 4.3 (b),  $2244mC_5$  の場合は図 4.3 (d) に示すように、 $S_{b0}$  を決定するためのゼロストレッチへの外挿は、 $25 < R_f < 45 \text{ mm}$  (バーナー半径の 30%) に対応する曲線の線形の準定常増加部分内でのみ実行される。 $Le \approx 2.9 \gg 1$  で  $\Phi = 0.7$  の場合、線形および非線形の両方のフィッティング方法<sup>(65,68)</sup> が適用され、基本的に同じ値の  $S_{b0}$  を求めることができる。したがって、密度補正を使用することにより、未燃焼側の未延伸層状火炎速度  $S_L = (S_b/S_u) S_b^0$  を測定することが可能である。

実測した当量比ごとの層流燃焼速度  $S_L$  のデータは、各条件 5 回繰り返し試験を行い、その平均を取った値である。わかりやすくするために、ここでは比較のために  $n-C_9/2244mC_5$  の 3 つの当量比の  $S_L$  を載せた。: (1)  $S_L = 35.27 / 32.78 \text{ cm/s}$ ,  $\Phi = 0.7$  (2)  $S_L = 48.75 / 42.73 \text{ cm/s}$ ;  $\Phi = 1.0$ ; (3)  $S_L = 37.99 / 27.71 \text{ cm/s}$ ,  $\Phi = 1.4$  で、それぞれ、 $Le \approx 0.8 < 1$  の当量比  $\Phi = 1.4$  の条件では、セル構造による火炎の自己加速は、より大きな  $R$  ではっきりと観察できる (図 4.3(b)および(d)の  $dR_f/dt$  の蜂起曲線)。以上より、 $n-C_9$  の  $S_L$  のすべての値は、0.7 から 1.4 まで変化する当量比の範囲で  $2244mC_5$  の値よりも大きいことが分かった。

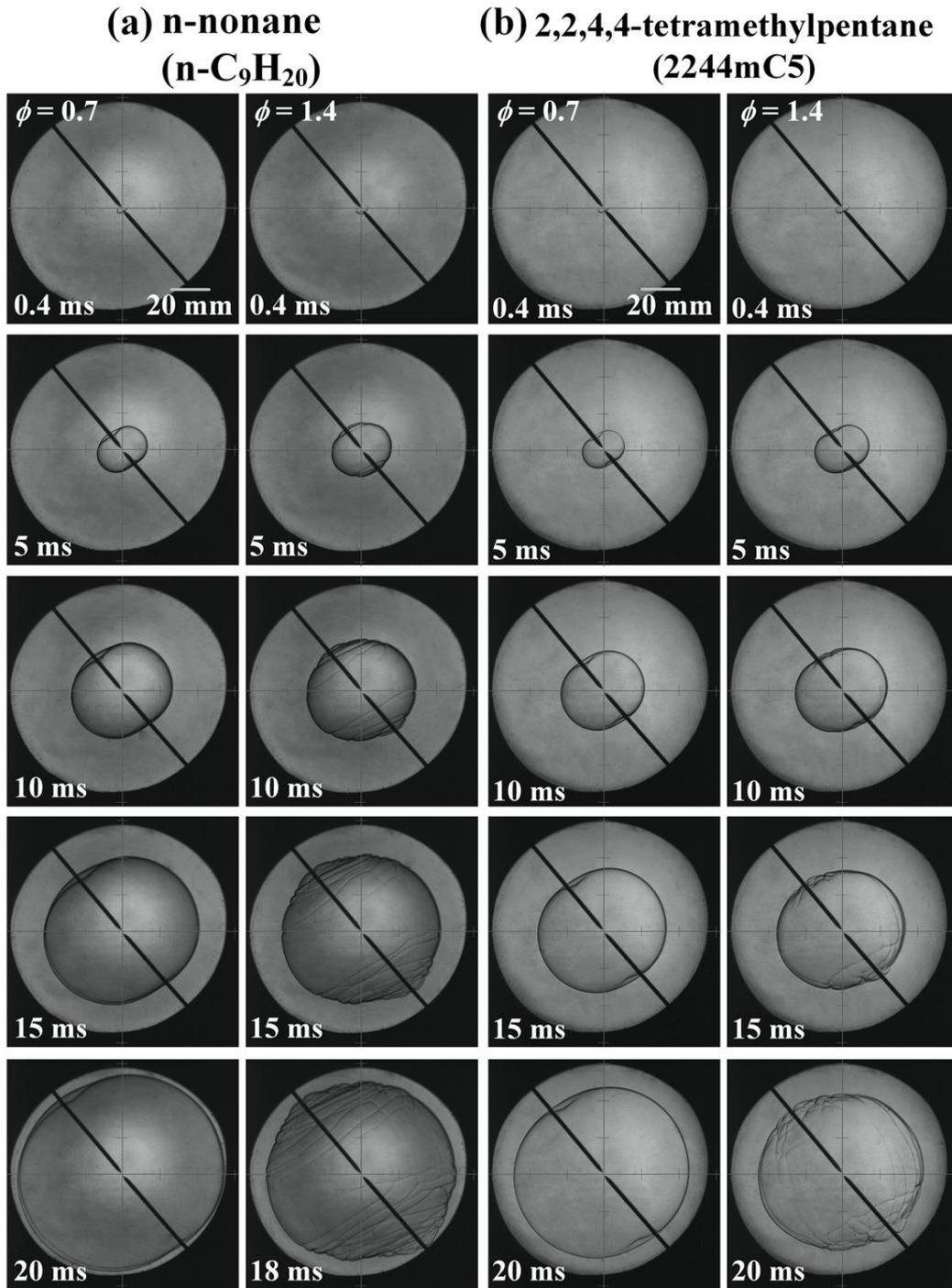


Fig. 4.2. High-speed Schlieren instantaneous images ( $120 \times 120 \text{ mm}^2$ ) taken at six different instants after ignition using a pair of pin-to-pin electrodes at a fixed inter-electrode gap  $d_{\text{gap}} = 2 \text{ mm}$ : (a) n-C<sub>9</sub> and (b) 2244mC<sub>5</sub>), each case having two different equivalence ratios  $\Phi = 0.7$  and 1.4.

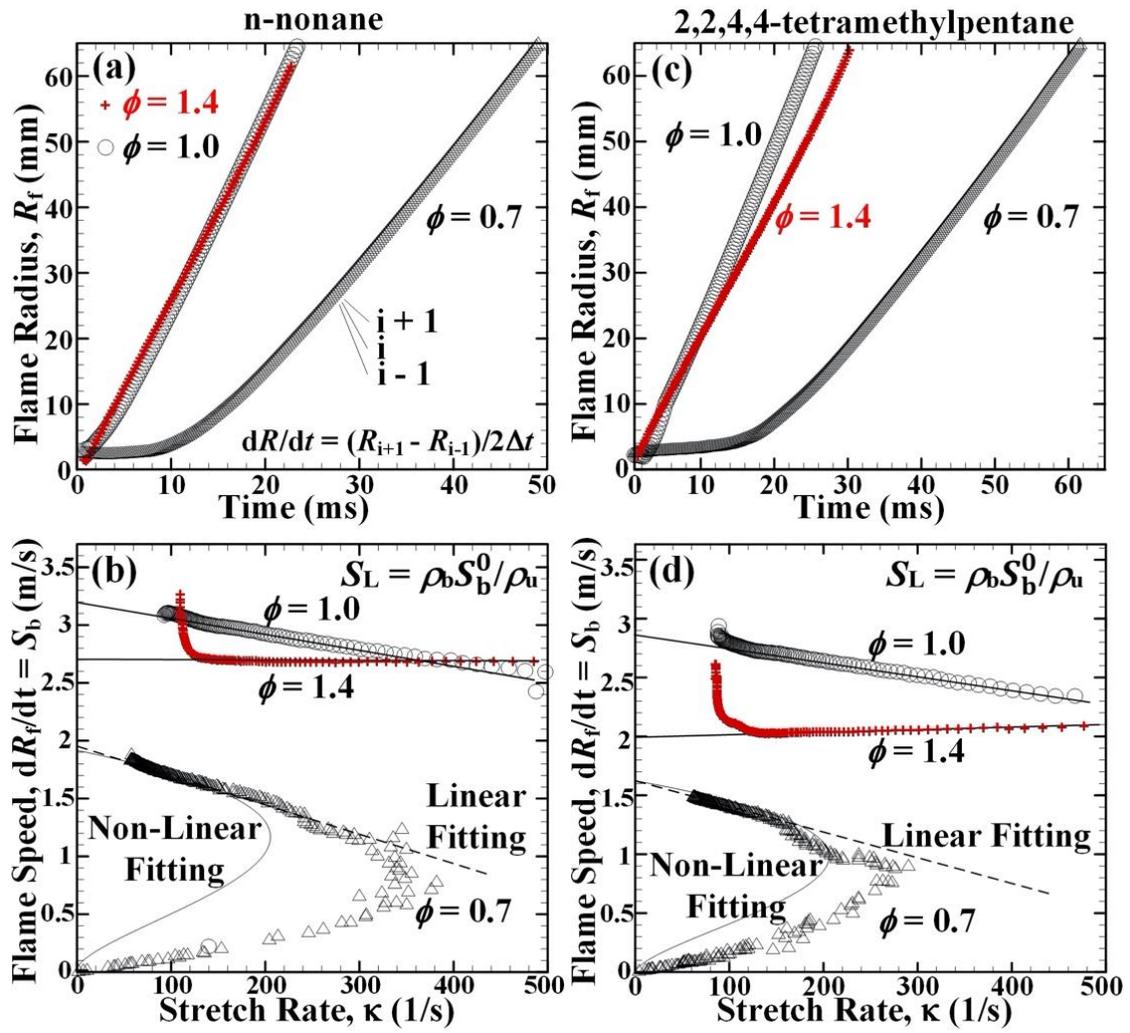


Fig. 4.3. Variations of flame radii with time (top row) and associated downstream flame speeds with the stretch rate (bottom row). Left column (a,b): n-C<sub>9</sub> and right column: 2244mC<sub>5</sub>, each fuel including three equivalence ratios  $\Phi = 0.7, 1.0,$  and  $1.4$ . The superscript “0” of  $S_b^0$  indicates the zero-stretch-rate state, while the subscripts “b” and “u” in the density  $\rho$  represent burned and unburned states.

## 4.4 数値計算

### 4.4.1 計算モデル

層流燃焼速度の計算には Chemkin-Pro の 1 次元モデルである Flame speed model を使用した<sup>(57)</sup>。1 次元モデルであるため、着火遅れ期間の計算で使用した詳細反応モデル、熱物性データベースに加えて、化学種の輸送データ必要となる。

### 4.4.2 詳細反応モデル

層流燃焼速度の測定対象はノルマルノナンと 2,2,4,4 テトラメチルペンタンであるから、着火遅れ期間を数値計算した時と同様に、ノルマルノナンについては、LLNL, JetSurF v2.0, KUCRS の反応モデルを使用し、2,2,4,4 テトラメチルペンタンでは、KUCRS のモデルを使用した。また、ここで注意しておかなければならないのは、KUCRS は冷炎現象をとらえるために低温側の反応に特化して作成されたプログラムである点である。そのため、燃焼速度と関わり合いの深い高温域での反応が一部考慮されておらず、KUCRS モデルを用いて実際に層流燃焼速度  $S_L$  を計算すると図 4.4 の破線が示す値を取る。このことから、KUCRS モデルをそのまま層流速度の計算に使用すると  $S_L$  をうまく予測することができないことが分かる。これを改善するために、元の KUCRS に省略されているいくつかの中間 C2-C4 炭化水素種 ( $C_3H_4$ ,  $C_3H_5O$  など) とそれらに関連する反応を追加した。 $S_L$  のより良い予測のために、ガソリンを模擬した反応機構 S5R<sup>(47, 48)</sup> および AramcoMech 2.0<sup>(39, 63, 72-76)</sup> から、該当する反応を KUCRS に移植した。その結果 KUCRS の燃焼速度は図 4.4 の実線のように改善された。また、この変更による着火遅れ期間への影響も検討を行った。図 4.5 に KUCRS 改良前後のノルマルノナンの着火遅れ期間の計算値を示す。図中、破線が改善前、実線が改善後の着火遅れ期間を表している。図を観て分かるよう

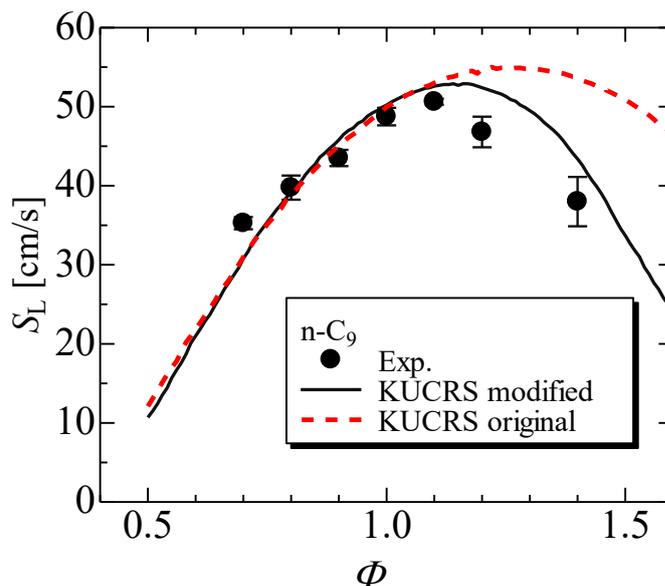


Fig. 4.4 Comparisons of experimental and numerical  $S_L$  of the n-C<sub>9</sub>/air mixture.

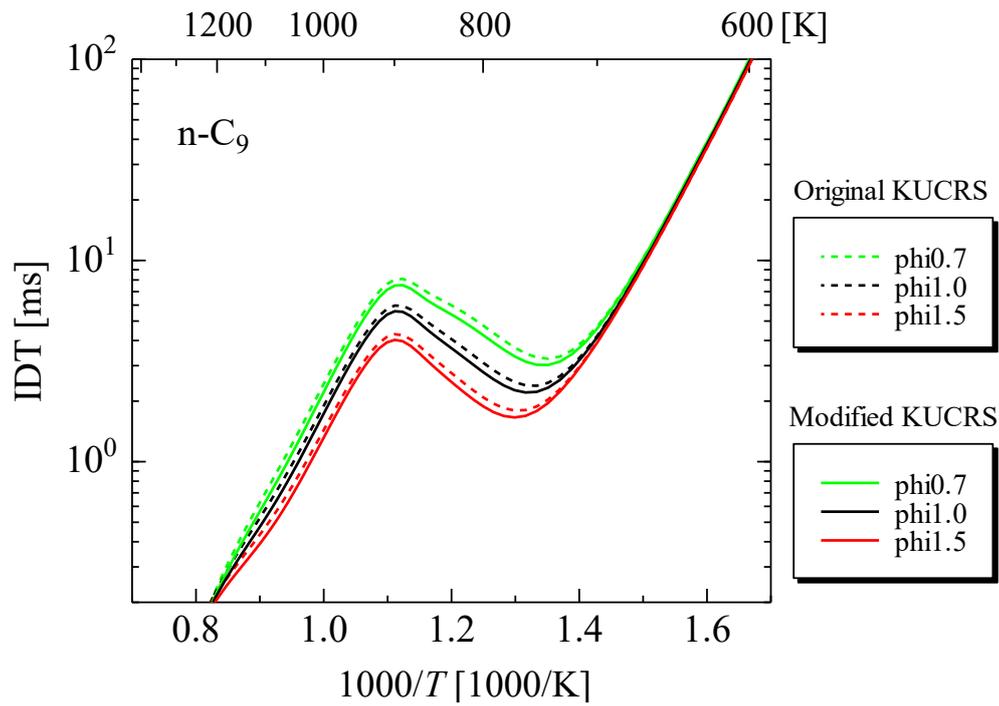


Fig. 4.5 Comparisons of IDT of n-C<sub>9</sub> with original and modified KUCRS.

に KUCRS 改善による着火遅れ期間への影響が全くないことが分かる。この変更に伴い、KUCRS のノルマルノナンの詳細反応モデルは、669 化学種、1784 反応数、2,2,4,4 テトラメチルペンタンでは、425 化学種と 1190 反応数となった。

## 4.5 実験結果

図 4.6 に  $T=373\text{ K}$ ,  $P=0.1\text{ MPa}$  条件下でのノルマルノナンと 2,2,4,4 テトラメチルペンタンの層流燃焼速度を示す. 図 4.6(a)の実線はそれぞれ KUCRS, LLNL, および JetSurF を使用した 3 つの数値計算結果, プロットは実測データを表している. 実測された層流燃焼速度  $S_L$  は, 炭化水素/空気混合気の典型的な傾向を示した. 炭化水素の層流燃焼速度は, リーン条件 ( $\Phi=0.7$ ) から当量比が増加するとともに  $S_L$  も増加し,  $\Phi=1.1$  で最大値の  $50.56\text{ cm/s}$  に達している. さらに, リッチ側の条件では  $S_L$  は当量比増加とともに減少する. 同条件での研究結果がないため,  $T=373\text{ K}$  での n-C<sub>9</sub>/空気混合気での直接比較はできなかったが, 403K と 443K の高温での  $S_L$  データが存在したためこれらとの比較を試みた<sup>(77,78)</sup>. 図 4.7 にノルマルノナン/空気混合気の温度違いの層流燃焼速度を示す. 図中 373K が本研究より得られた結果であり,  $T=403\text{ K}$ ,  $443\text{ K}$  は既存の研究結果である. 図より, 全ての温度条件において同じ  $\Phi=1.1$  で最大の  $S_L$  が得られていることが分かる. 加えて, リーン条件, リッチ条件になるにつれ  $S_L$  は減少する. また, 異なる温度どうして比較すると, 温度が高いほど層流燃焼速度  $S_L$  の値が大きくなることが分かった. 数値計算結果に関しては, 3 つのメカニズムすべてで, 実測された  $S_L$  をある程度満足のいく程度の精度で予測できていることが分かる. 特に, KUCRS を使用した結果では,  $0.7 \leq \Phi \leq 1.1$  の範囲で実験値と優れた一致を示しているが,  $\Phi \geq 1.2$  の場合, 燃料リッチ条件で  $S_L$  をわずかに過大評価する傾向にある. JetSurF と数値計算結果と比較すると,  $0.8 \leq \Phi \leq 1.1$  の範囲で  $S_L$  を過大評価するが,  $\Phi=1.2$  および  $1.4$  での実験データとの良好な一致を示すことが分かった. 最後に LLNL を用いた数値計算結果の場合, 化学量論的条件 ( $0.9 \leq \Phi \leq 1.2$ ) 付近で  $S_L$  をわずかに過大評価しているが,  $\Phi=0.7$  から  $\Phi=1.4$  すべての当量比条件について実験値とかなり精度よく一致していることが分かった.

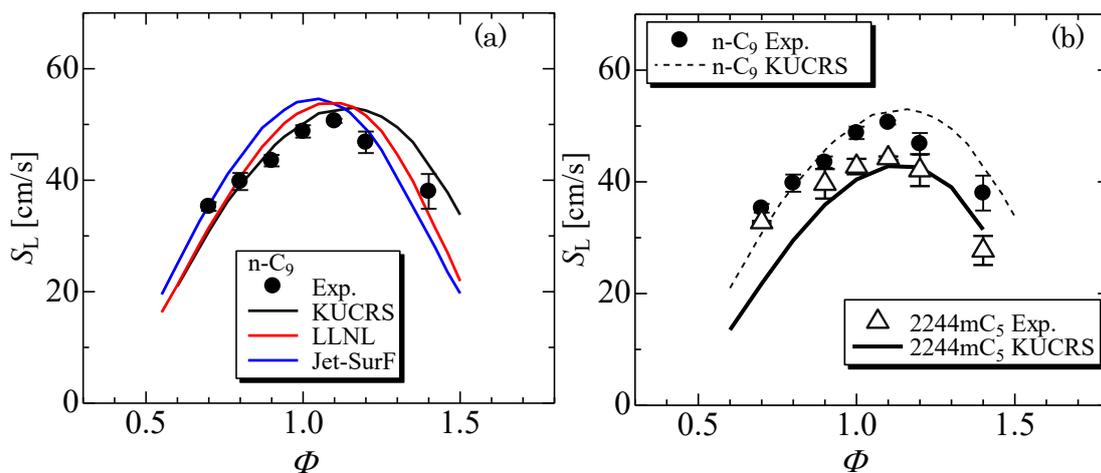


Fig. 4.6. Experimental and numerical laminar flame speeds of (a) n-C<sub>9</sub>/air and (b) 2244mC<sub>5</sub>/air mixtures at  $T=373\text{ K}$ ,  $P=0.1\text{ MPa}$ .

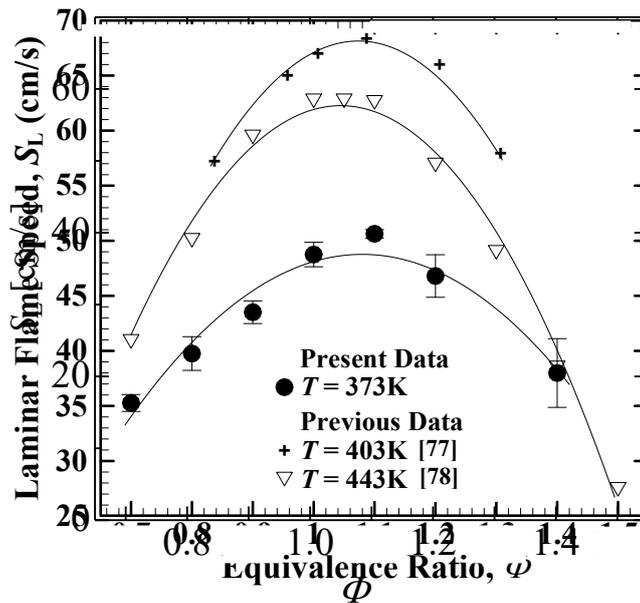


Fig. 4.7. Unstretched laminar flame speeds of n-nonane as a function of the equivalence ratio at three different temperatures, i.e. 373K (the present data); 403K and 443K (extracted from previous data in [77] and [78]).

続いて、分子構造と層流燃焼速度の違いについて見ていく。図 4.6 (b) は、 $T = 373 \text{ K}$ 、 $P = 0.1 \text{ MPa}$  条件下での  $2244\text{mC}_5/\text{Air}$  混合気の層流燃焼速度  $S_L$  と当量比  $\Phi$  の関係を示している。ここでプロットは実験データ、実線は KUCRS モデルを用いた数値計算結果を表している。全ての当量比範囲において  $2244\text{mC}_5/\text{Air}$  混合気の層流燃焼速度  $S_L$  は  $n\text{-C}_9/\text{Air}$  混合物の値よりも低い値をとることがわかる。具体的には、 $2244\text{mC}_5/\text{Air}$  混合気の場合、当量比 1.1 において最大層流燃焼速度  $S_L = 44.2 \text{ cm/s}$  をとり、 $\Phi = 0.7$  では  $S_L = 32.8 \text{ cm/s}$ 、 $\Phi = 1.4$  では  $S_L = 27.7 \text{ cm/s}$  となる。 $2244\text{mC}_5/\text{Air}$  混合気の層流燃焼速度  $S_L$  の本研究で初めて測定されており、対象試料の 2,2,4,4 テトラメチルペンタンのように高分岐のアルカン燃料の燃焼速度を策定された例はないため、本データは数値シミュレーションや速度論の分野にとっては重要なデータとなる。現在、図 4.6(b) に実線でプロットされているように、 $2244\text{mC}_5$  の測定  $S_L$  をシミュレートするために使用できるのは KUCRS のみであり、 $\Phi = 0.7$  のデータを除いて実験データと非常によく一致することが判明した。

以上の結果を整理すると、(1) 着火遅れ期間は  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  異性体の分岐数とともに増加し、(2) 高度に分岐した異性体 ( $2244\text{mC}_5$ ) の  $S_L$  の値は、全ての当量比範囲で  $n\text{-C}_9$  の値よりも低くなると結論付けることができる。数値シミュレーションに関しては、KUCRS によって生成されたメカニズムを使用して、特に  $2244\text{mC}_5$  の高度に分岐した異性体の  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  構造異性体の着火遅れ期間と  $S_L$  の両方を効果的に予測できる。これらの発見は、次世代バイオ燃料の代用物の開発に大きく貢献すると考えられる。

### 4.6 分子構造が燃焼速度に与える影響について

前節の結果より、 $n\text{-C}_9$ と $2244\text{mC}_5$ の層状燃焼速度には明らかな違いがあることが判明した。燃焼速度と分子構造の影響は、 $J_i$ らによって調査されている<sup>(79)</sup>。 $J_i$ らは、オクタン ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) 構造異性体である  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , 2-メチルヘプタン, 3-メチルヘプタン, 2,5-ジメチルヘキサン, および 2,2,4-トリメチルペンタンにおいて層流燃焼速度の測定を行っている。彼らは調査の結果、 $n$ -オクタン/空気炎が最も高い  $S_L$  を示し、次にモノメチル化ヘプタンとジメチル化ヘキサンが続き、トリメチルペンタンの層流燃焼速度が最も遅い値を示すことを発見した。すなわち、同炭素数のアルカン燃料では、メチル基の増加に伴い  $S_L$  は減少すること示している。詳細な分析の結果、調べた異性体の中で  $n\text{-C}_8$  の  $S_L$  が最も高いのは、その長い直鎖構造により、エチレンを介して形成されるビニルラジカル ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ) の形成に主に関与していると結論付けられている。 $\text{C}_2\text{H}_3$  は、 $\text{C}_2\text{H}_2$  と  $\text{H}$  の活性種を生成し、「第2鎖分岐」反応、 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$  によって火炎の伝播を促進する。一方、高度に分岐した 2,2,4-トリメチルペンタン/空気火炎では、 $S_L$  は主に、 $\text{C-C}$  結合を直接切断することによって形成される  $\text{aC}_3\text{H}_5$  および  $\text{iC}_4\text{H}_8$  に起因し、活性種である  $\text{H}$  ラジカルを消費したことを意味する。

本研究では、 $n\text{-C}_9$ と $2244\text{mC}_5$ の感度分析と反応経路分析を行い、層状火炎速度の制御メカニズムの解明を試みた。 $n\text{-C}_9$ の制御メカニズムは $n\text{-C}_8$ の制御メカニズムと類似しているため、ここでは $2244\text{mC}_5$ の分析結果のみを示す。

図 4.8 は、 $\phi = 1.05$  の  $2244\text{mC}_5$  / 空気火炎の火炎速度感度分析の結果を示す。正の感度を持つ反応は、反応速度を上げることによって火炎速度を加速するように作用し、負の感度を示す反応は火炎の伝播速度を減速させる。図 4.8 に示していないが、 $\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$  ( $S = 0.297$ )、 $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$  ( $S = 0.108$ )、および  $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  ( $S = 0.103$ ) であった。

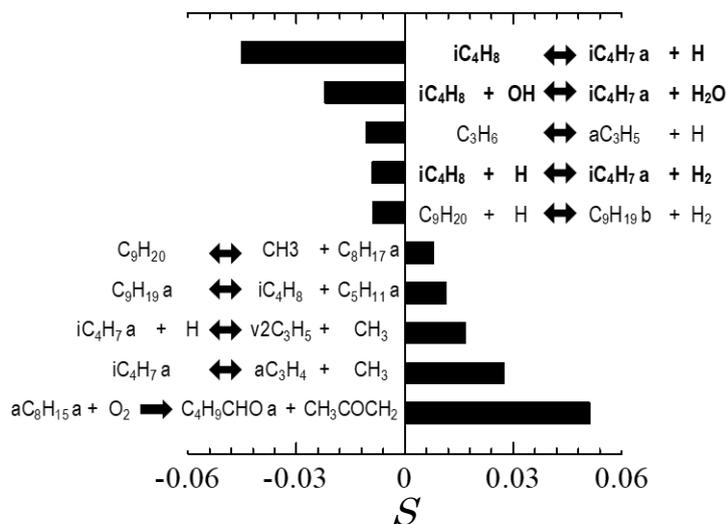


Fig. 4.8. Flame speed sensitivity for  $2244\text{mC}_5$  /air flame for  $T = 373\text{K}$ ,  $P = 0.1 \text{ MPa}$  and  $\phi = 1.0$ , where the abscissa  $S$  represents “Sensitivity”. Note,  $\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$  ( $S = 0.297$ ),  $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$  ( $S = 0.108$ ) and  $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  ( $S = 0.103$ ) are not shown here due to their large sensitivity.

図4.8に示すように、 $iC_4H_8$ （イソブテン）反応は、すべての反応の中で層流燃焼速度に対する負の感度が最も小さいことが分かる。



$S_L$ の制御メカニズムを明らかにするために、 $iC_4H_8$ モル分率が最大となる位置で反応経路解析を行った。 $iC_4H_8$ は、主に2次炭素と4次炭素の間の $C_9H_{19a}$ のC-C結合を切断することによって形成される。



その後、生成された $iC_5H_{11a}$ は、さらにC-C結合が切断され $iC_4H_8$ も形成する。



$iC_4H_8$ は、初期燃料である $2244mC_5$ のC-C結合の切断によって生成される $tC_4H_9$ を介して形成されることがわかっている。



生成された $iC_4H_8$ は、HラジカルとOHラジカルを効果的に除去して $iC_4H_7a$ を形成し、さらに $iC_4H_7a$ は別のHラジカルを除去して $iC_4H_8$ を形成する。



$iC_4H_8$ と $iC_4H_7a$ による上記のラジカル除去ループを図4.9に示す。図に示すように、 $iC_4H_8$ は $iC_4H_7a$ を形成する途中でHまたはOHラジカルを $H_2$ または $H_2O$ に変換し、 $iC_4H_7a$ が $iC_4H_8$ に戻るときにHラジカルがさらに消費される。Jiらは、 $iC_4H_8 \rightleftharpoons iC_4H_7a$ ループと $C_3H_6 \rightleftharpoons C_3H_5a$ ループが、 $i-C_8$ の $S_L$ を遅くする主な制御メカニズムであると報告している<sup>(79)</sup>。また、 $iC_4H_8 \rightleftharpoons iC_4H_7a$ ループの効果は、 $C_3H_6 \rightleftharpoons C_3H_5a$ ループの効果をはるかに大きいと述べており、これは、分子構造により、 $2244mC_5$ /Air火炎の停止反応のループとして機能していると考えられる。

ここで、上記の解析は、修正したn-C<sub>9</sub>および $2244mC_5$ のKUCRSモデルで行っていることに注意されたい。KUCRSの反応モデルは、n-C<sub>9</sub>および $2mC_8$ の高温領域（ $1000/T < 1.0$ ）での着火遅れ期間を過小評価するが、感度分析と反応経路分析の結果、高温領域では層流燃焼速度 $S_L$ と着火遅れ期間で優勢な反応が異なることが分かった。これは、n-C<sub>9</sub>の高温領域での着火遅れ

時間に関するさらなる実験的/数値的研究の必要性を表している。

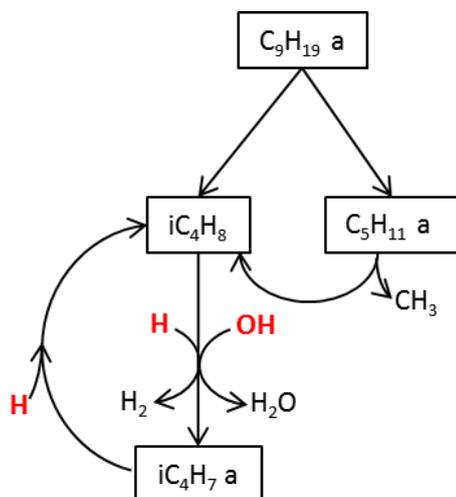


Fig. 4.9. Formation and looping reaction pathway of  $iC_4H_8$  in  $2244mC_5$ /air flame.

## 4.7 結言

本章では、ノナン構造異性体の層流燃焼速度の測定を行い、分子構造が層流燃焼速度に与える影響について調査した。ノナン構造異性体には第3章の着火遅れ期間の比較時に最も差の生じたノルマルノナンと2,2,4,4テトラメチルペンタンを選択した。また、測定した層流燃焼速度の結果に対して、反応経路解析、感度解析を実施し、分子構造が層流燃焼速度に影響を与える要因について分析した。本研究で得られた知見を下記に記述する。

1. ノルマルノナン/空気と2,2,4,4テトラメチルペンタン/空気の層流燃焼速度と当量比の関係は、従来より得られていた炭化水素/空気燃焼と同様に当量比1.1付近でピークをとる凸グラフを描く。
2. ノルマルノナンの層流燃焼速度は現存する詳細反応機構LLNL, JetSurF v2.0, 修正KUCRSのどのメカニズムを使用しても概ね再現することが可能である。また、中でもLLNLは幅広い当量比において最も良い再現性を示した。
3. 既往の研究と本研究で測定したノルマルノナンを比較した結果、ノルマルノナンの層流燃焼速度には温度依存性があり、温度が高いほど層流燃焼速度は高い値をとる。
4. ノルマルノナンと2,2,4,4テトラメチルペンタンの層流燃焼速度は、今回測定した $0.7 \leq \Phi \leq 1.4$ の範囲に全域において、ノルマルノナンが2,2,4,4テトラメチルペンタンよりも速い層流燃焼速度を示す。
5. 2,2,4,4テトラメチルペンタンの層流燃焼速度がノルマルノナンよりも低かった理由としてイソブテン ( $iC_4H_8$ ) の反応が関与している可能性が示唆された。 $iC_4H_8$ は、活性種であるHラジカルを介して $iC_4H_8$ と $iC_4H_7a$ を交互に行き来するループを形成する。この反応にHラジカルが消費されるため、全体の反応を遅延されたことによって層流燃焼速度が低いと考えられる。

## 第5章 バイオ燃料への適用

ここでは、本研究で得られた知見をもとに対象とした飽和炭化水素燃料が既存のガソリン燃料の代替燃料として活用できるか、今回取り上げた着火特性と燃焼速度の観点から考える。

ガソリンの着火特性というレギュラーガソリンの規格となっているオクタン価が挙げられる。オクタン価には RON (Research Octane Number) と MON (Motor Octane Number) の2種が存在し、それぞれ低負荷、高負荷時の着火特性を示している。オクタン価を示す基準燃料は PRF (Primary Reference Fuel) と呼ばれ n-heptane (オクタン価 0) と iso-octane (オクタン価 100) の2種の化学種で構成される。2種の燃料の体積分率によりオクタン価は決定され、オクタン価 90 (n-heptane / iso-octane = 10 / 90) 相当の着火特性を有していれば既存のガソリン燃料としての活用が見込める。

図 6.1 に、温度 750K に固定し、n-C<sub>9</sub>/2244mC<sub>5</sub> 混合燃料および n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub> 混合燃料の混合割合を変化させた実験データに、PRF80 (オクタン価 80) と PRF90 (オクタン価 90) の着火遅れ期間を載せた結果を示す。図 6.1 から PRF90 程度の着火遅れ期間を得るには着火遅れ期間の長い 2244mC<sub>5</sub> や 22466mC<sub>7</sub> などの燃料が 85%以上占める必要があることが判明した。本研究では着火遅れ期間が極端に異なる直鎖アルカンと高分岐アルカンを混合した条件で実験を行ったためガソリン相当の着火性を示す燃料を作るには高分岐アルカンの割合を 85%以上にする必要があるという結果になったが、着火遅れ期間の短い直鎖アルカン燃料の割合を減らし、枝分かれ構造を持つアルカン燃料のみで構成することにより高分岐アルカンの割合が少ない場合でもガソリン相当の着火性を示す可能性が十分にあると考えられる。

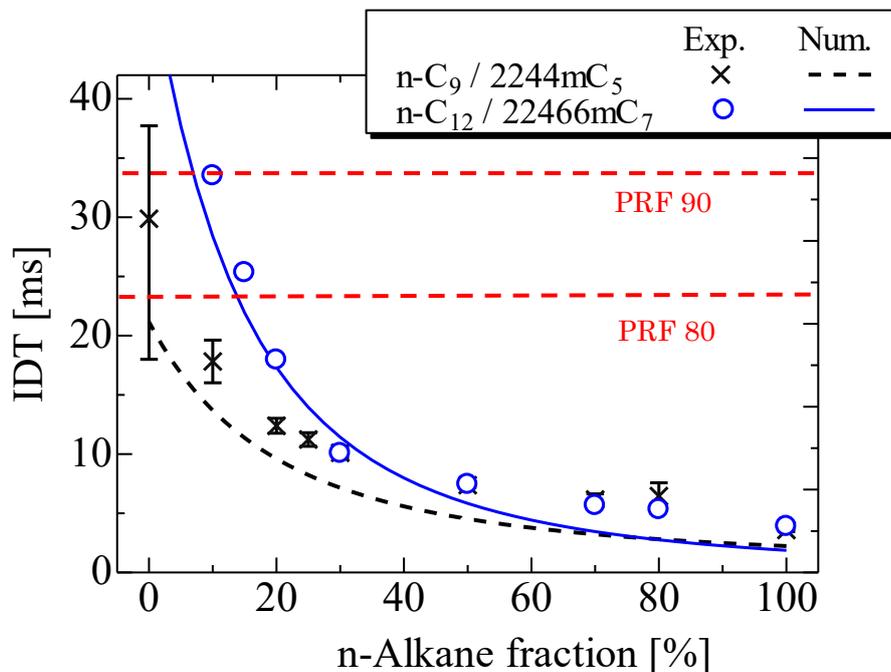


Fig. 6.1. Ignition delay time of binary mixture of n-C<sub>12</sub> / 2244mC<sub>5</sub> and n-C<sub>12</sub> / 22466mC<sub>7</sub>.

次に、燃焼速度の観点から考える。燃焼速度に関して規格化はなされていないが、ガソリン相当あるいはガソリンよりも燃焼速度が速いことが望ましいとされている。これは、ガソリンの熱効率を高める上で障害となるノッキングと深い関係があるためである。ノッキングはエンジン筒内を火炎が伝播している際に筒内のエンドガス部（未燃ガス部）で予期せぬ自着火が生じる異常燃焼である。このノッキングを避ける一つの方法として、ノッキングが生じる前に火炎伝播により燃焼を完了させる、この場合、火炎伝播速度と関わりの深い層流燃焼速度が速いことが好ましい。

本研究で測定した n-C<sub>9</sub> と 2244mC<sub>5</sub> の層流燃焼速度とガソリンの層流燃焼速度を比較した結果を図 6.2 に示す。図より、 $\Phi=1.1$  における n-C<sub>9</sub> とガソリンの燃焼速度はそれぞれ 50.6cm/s と 48.5cm/s であり、ほとんど変わらないことが分かる。次に、2244mC<sub>5</sub> とガソリンの燃焼速度を比較すると、 $\Phi = 1.1$  における 2244mC<sub>5</sub> の燃焼速度 44.2cm/s であるから、ガソリンよりもおよそ 4cm/s 低速であることが分かる。この結果より、アルカン燃料のみを用いてガソリン相当の燃焼特性を再現するには、燃料における直鎖構造あるいは低分岐構造のアルカンの割合を高める必要がある。これは先述した着火特性を再現するために高分岐構造のアルカンの割合を多くすることに反しており、仮にオクタン価 90 を満たすために高分岐構造のアルカンの割合を多い燃料を作成した場合、耐ノック性の低い燃料となる可能性が示唆された。

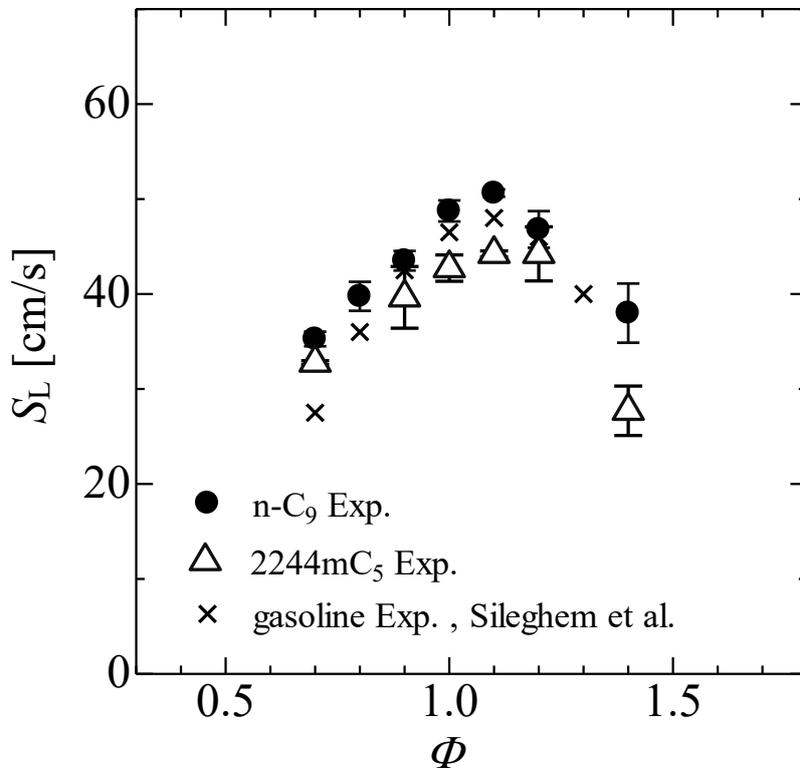


Fig. 6.2. Unstretched laminar flame speeds of n-nonane and 2,2,4,4-tetramethylpentane at 373K and gasoline[83]

アルカンは C と H 原子からなるためエネルギー密度が高く、燃料の安定性も良い点は自動車用燃料としては魅力的である。そのため、含酸素燃料のため、エネルギー密度はやや低くなるが高オクタン価（長着火遅れ期間）かつ速い燃焼速度を示すフラン類やエタノールと混合利用することによりお互いの欠点を補いつつガソリンの代替燃料としての利用が見込まれる。現に筆者らの研究でアルカン燃料に対してフラン類を混合することにより、高分岐アルカンを混合した場合よりもはるかに少ない混合割合でオクタン価 90 を達成できる可能性が示されている。図 6.3 に本研究の混合燃料の検証に用いた n-C<sub>9</sub> を 2-メチルフランや 2,5-ジメチルフランと混合した際の着火遅れ期間を示す。この実験は圧力 10atm、温度を 750K に固定し、当量比  $\phi = 1.0$  と本研究の混合燃料の検証と同様の条件下で行った。図中、横軸は n-C<sub>9</sub> の割合を示しており 0% でフラン類単体、100% で n-C<sub>9</sub> 単体の着火遅れ期間を表す。フラン類の着火遅れ期間は非常に長いため、フラン類の割合が多い条件では着火遅れ期間の測定はできなかった。図 6.3 では、2-メチルフランおよび 2,5-ジメチルフランを 50%以上混合することにより、PRF90 と同等の着火遅れ期間を得られることが示されている。この結果は、ガソリン相当の燃焼特性を担保しつつアルカン燃料の分子構造およびフラン類の混合割合の調整により、粘度などの燃料に必要な物性値を制御できる可能性も示している。また、アルカンは微細藻類の脂肪分を原料とするのに対し、フラン類は微細藻類の糖質部分を原料として精製<sup>(81)</sup> することができるため、燃焼特性の改善のみならず原料となる微細藻類を余すことなく活用することに繋がる。

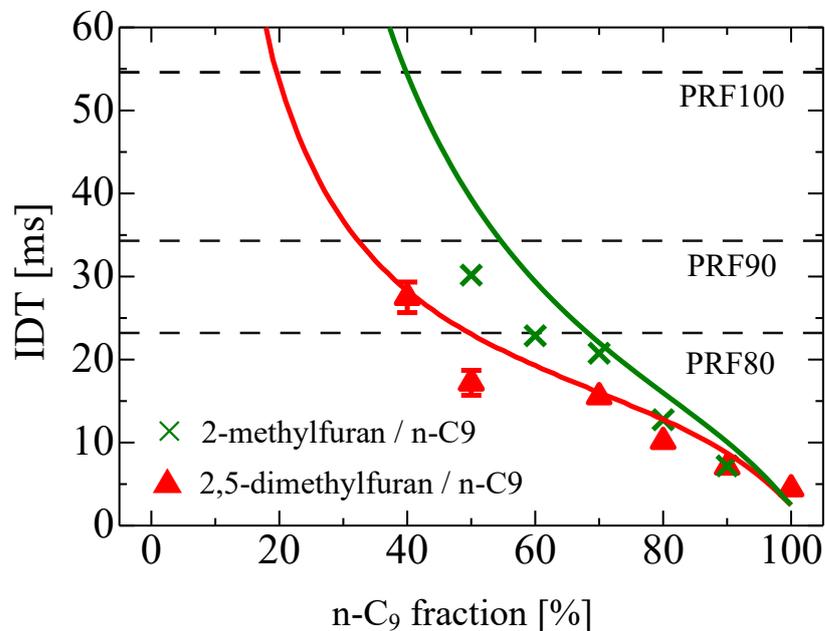


Fig. 6.3. Ignition delay time of binary mixture of 2-methylfuran / n-C<sub>9</sub> and 2,5-dimethylfuran / n-C<sub>9</sub>.

## 第6章 結論

本論文では、次世代バイオ燃料に含まれる可能性のある様々な分子構造を有するアルカン燃料を対象とし、分子構造が燃焼特性に与える影響について実験的検証とそのメカニズム解明を行った。主な関心事項は以下3点である。

- (1) アルカンの炭素鎖の長さと着火特性に与える影響
- (2) アルカンの構造異性体と着火・火炎伝播特性に与える影響
- (3) 分子構造の異なるアルカンが混在した際に燃料の着火特性に与える影響

加えて、着火遅れ期間を測定するにあたり、長試験時間を得られる衝撃波管を開発した。擾乱が少なく正確に着火遅れ期間の測定を行える衝撃波管は今後の燃料の反応特性を検証する上で有益かつ重要な知見であるため、本論文の主題と合わせて下記にまとめる。

### ・長試験時間を有する衝撃波管について

1. 直方体柵を用いて衝撃波管を折り返すことにより、高压管の管内経路を延長できるため長時間の試験時間を得ることが可能となる。折り返し構造を取り入れ、省スペース（11m）の空間に、19mの管路長を確保することに可能となり、これにより高温高压場の持続時間は、従来型衝撃波管の10msよりも4倍以上長い44ms確保できることが実験的に明らかとなった。
2. 直方体柵による反射衝撃波背後の到達圧力の変動が考えられるが、観測された圧力波形上には現れないほどその影響が軽微であることから、直方体柵を用い衝撃波管に折返し構造を取り入れることが試験結果に与える影響は非常に小さい。
3. ピストンによる無隔膜法は正常に稼働させることが可能であり、無隔膜法や低压管が長いことにより入射衝撃波の減衰が生じるが、圧力比  $P_4/P_1=100$  の場合でも17%程度であり、着火遅れ期間を測定するには十分な衝撃波を形成可能である。
4. 試験ガスの酸素濃度を21%のような熱発生量の大きいような試験条件ではCRV法を取り入れたとしても圧力一定の効果は得られない。
5. CRV法を取り入れたことによりテイラード条件を成立させる領域が3箇所発生したが、実験条件を決定する時に、入射衝撃波がBuffer-Test間を通過する時、反射衝撃波がBuffer-Driver間を通過する時の2箇所を成立させることで、CRV法導入時にテイラード条件が成立することが明らかとなった。

### ・アルカンの炭素鎖の長さと着火特性に与える影響

1. ノルマルヘプタン, ノルマルノナン, ノルマルドデカンの着火遅れ期間の比較において, 炭素数が多くなるにつれ低温酸化反応による負の温度依存領域の着火遅れ期間は短期化することが確認された. また, この効果は炭素数が増える毎に小さくなる傾向にあり, ノルマルヘプタン—ノルマルノナンの着火遅れ期間の差よりもノルマルノナン—ノルマルドデカンの差の方が小さくなる.
2. ノルマルアルカンの着火遅れ期間を再現するには LLNL や KUCRS のモデルが有効である. 特に KUCRS は低温酸化反応の生じる低温域において非常に精度よく再現することができるため, 自動車用エンジンのような低温から徐々に昇温されていくような条件下では優位に働く.

### ・アルカンの構造異性体と着火特性に与える影響

1. ノナン構造異性体の4種の着火遅れ期間の測定したところ, 着火遅れ期間は, ノルマルノナン, 2メチルオクタン, 2,4ジメチルヘプタン, 2,2,4,4テトラメチルペンタンの順に着火遅れ期間が長期化する傾向が明らかとなった. このことから, 化学種の側鎖についているメチル基が増えるごとに着火遅れ期間が遅延していくことが実験的に観測された.
2. アルカン燃料の低温反応における低温酸化反応, サイクリックエーテル反応の割合は分子構造に起因しており, 2,4ジメチルヘプタンの反応経路解析の結果から QOOH 以降の反応は酸素の付加位置により低温酸化反応とサイクリックエーテルの進行割合が極端に変わる.

### ・アルカンの構造異性体と層流燃焼速度に与える影響

1. アルカンの層流燃焼速度は分子構造には関わらず概ね当量比 1.1 付近で最大の値をとる.
2. ノルマルノナンと 2,2,4,4 テトラメチルペンタンの層流燃焼速度は, 今回測定した  $0.7 \leq \Phi \leq 1.4$  の範囲に全域において, ノルマルノナンが 2,2,4,4 テトラメチルペンタンよりも速い層流燃焼速度を示す.
3. 分子構造による層流燃焼速度の違いは修正 KUCRS メカニズムを用いることで再現することが可能である.
4. 層流燃焼速度にはイソブテン (iC4H8) の反応が関与している可能性が示された. iC4H8 は, 活性種である H ラジカルを介して iC4H8 と iC4H7a を交互に行き来するループを形成する. この反応に H ラジカルが消費されるため, 全体の反応を遅延されたことにより層流燃焼速度が低いと考えられる. イソブテンは初期燃料の炭素鎖が切れることにより生成されるため, もともと枝分かれのない直鎖アルカンでは生成されず, 枝分かれの多い高分岐アルカンで層流燃焼速度の低速効果が高いと考えられる.

### ・分子構造の異なるアルカンが混在した際に燃料の着火特性に与える影響

1. 着火遅れ期間の異なるアルカン燃料を混合し着火遅れ期間を測定した結果、アルカン混合燃料の着火遅れ期間は混合割合に対して非線形に変化することが判明した。この傾向はアルカン燃料の炭素数が異なる場合についても同様のことが言える。
2. KUCRS を用いることにより、混合燃料においてもその着火遅れ期間を精度良く再現できることが分かった。
3. アルカン混合燃料を用いてガソリン相当の着火特性を得るには、炭素数が小さいあるいは高分岐のアルカン燃料を多く混合する必要があることが判明した。

### 今後の展望

本研究において、アルカン燃料の分子構造が着火遅れ期間に与える影響が実験的に明らかになったとともにそのメカニズムについても明白になった。分子構造により着火遅れ期間が大きな影響を受けるのに対し、層流燃焼速度については大きな違いがないということも重要な知見である。これは燃焼速度を変更せずに着火遅れ期間のみを変更できることを示しており、今後のバイオ燃料の組成を考えていく上で有益な情報だ。アルカンのみで構成された燃料でガソリン相当の着火遅れ期間を実現するのが難しいことも分かり、将来的にガソリン代替燃料を作成する際は他のバイオ由来の化学種と混合して利用していくことが一つの手である。燃焼を取り巻く環境は度重なる規制で厳しい状況を強いられており、本研究で触れていない燃焼後の排ガス組成も重要なポイントとなっている。今後も燃料の化学特性の検証がなされ、現在の化石燃料に対してカーボンニュートラルかつ低エミッションな燃料開発がなされることに期待する。

## 参考文献

- (1) IPCC, In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., 2013.
- (2) 国立環境研究所, “日本国温室効果ガスインベントリ報告書,”2015.
- (3) IEA, World Energy Outlook, 2018.
- (4) ICCT, Light-duty vehicle greenhouse gas and fuel economy standards, 2017.
- (5) IEA, Energy Technology Perspectives 2012.
- (6) Y. Chisti, Biodiesel from microalgae. Adv.25, Biotechnol, 2007.
- (7) Z. Wang, H. Liu, T. Song, Y. Qi, X. He, S. Shuai, J.X. Wang, Relationship between super-knock and pre-ignition, International J of Engine Research, 2014.
- (8) J. Pan, G. Shu, H. Wei, Interaction of flame propagation and pressure waves during knocking combustion in spark-ignition engines, Combustion Science and Technology, 2014.
- (9) Z. Wang, H. Liu and R.D. Reitz, Knocking combustion in spark-ignition engines, Progress in Energy and Combustion Science 61 (2017), pp.78-112.
- (10) N. Peters and B. Kerschgens, Super-knock prediction using a refined theory of turbulence, SAE int. J. Engines 6(2) (2013).
- (11) B.M. Gauthier, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures, Combust. Flame139 (2014), pp.300-311.
- (12) G. Kukkadapu, K. Kumar, C.J. Sung, M. Mehl, W.J. Pitz, Experimental and surrogate modeling study of gasoline ignition in a rapid compression machine 159 (2012), pp. 3066-3078.
- (13) 田中光太郎, 吉田翔一, 岡田寛也, 成毛政貴, 金野満, 高压燃焼馬における実用ガソリンの自着火特性, 自動車技術会論文集, Vol.47, No.6 (2010), pp.691-696.
- (14) S.M. Sarathy, G. Kukkadapu, M. Mehl, T. Javed, A. Ahmed, N. Naser, A. Tekawade, G. Kosiba, M. Aiabbad, E. Singh, S. Park, M.A. Rahidi, S.H. Chung, W.L. Roberts, M.A. Oehlschlaeger, C.J. Sung, A. Farooq, Compositional effects on the ignition of FACE gasolines, Combust. Flame 169 (2016), pp. 171-193.
- (15) K. Fieweger, R. Blumenthal and G. Adomeit, Self-ignition of S.I. Engine Model Fuels: A shock tube investigation a high pressure, Combust. Flame 109 (119), pp. 599-619.
- (16) S. Tanaka, F. Ayala, J.C. Keck, J.B. Heywood, Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives, Combust. Flame 132 (2003), pp. 219–239.
- (17) G. Kukkadapu, K. Kumar, C.J. Sung, M. Mehl, W.J. Pitz, Autoignition of gasoline and its surrogates in a rapid compression machine, Proceedings of the Combustion Institute 34 (2013), pp. 345-352.

- (18) S. Jerzembeck, N. Peters, P.P. Desjardins and H. Pitsch, Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation, *Combust. Flame* 156 (2009), pp. 292-301.
- (19) Y. Huang, C.J. Sung, J.A. Eng, Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures, *Combust. Flame* 139 (2004), pp. 239-251.
- (20) S.M. Sarathy, P. OBwald, N. Hansen, K.K. Hoinghaus, Alcohol combustion chemistry 44 (2014), pp. 40-102.
- (21) L. Zhou, M.D. Boot, B.H. Johansson, Comparison of emissions and performance between saturated cyclic oxygenates and aromatics in a heavy-duty diesel engine, *Fuel* 113 (2013), pp. 239-247.
- (22) M. Colket, J. Heyne, M. Rumizen, M. Gupta, T. Edwards, M. Roquemore, G. Andac, et al., Overview of the National Jet Fuels Combustion Program, *AIAA Journal* 55 (2017), pp. 1087-1104.
- (23) W. Wang, Z. Li, M. A. Oehlschlaeger, D. Healy, H. J. Curran, S. M. Sarathy, M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, An experimental and modeling study of the autoignition of 3-methylheptane, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013), pp. 335-343.
- (24) K.A. Heufer, H. Olivier, Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube, *Shock Waves* 20 (2010), pp. 307-316.
- (25) D.C. oming, D.F. Davidson and R.K. Hanson, Study of the High-Temperature Autoignition of n-Alkane/O<sub>2</sub>/Ar Mixtures, *Journal of Propulsion and Power* 18 (2002), pp. 363-371.
- (26) E. Hu, X. Li, X. Meng, Y. Chen, Y. Cheng, Y. Xie and Z. Huang, Laminar flame speeds and ignition delay times of methane-air mixtures at elevated temperatures and pressures, *Fuel* 158 (2015), pp. 1-10.
- (27) J. Zhang, E. Hu, Z. Zhang, L. Pan and Z. Huang, Comparative Study on Ignition Delay Times of C1-C4 Alkanes, *Energy Fuels* 27 (2013), pp. 3480-3487.
- (28) S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darneveil, H.B. Levinsky, Ignition properties of n-butane and iso-butane in a rapid compression machine, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 240-245.
- (29) J. Bugler, B. Marks, O. Mathieu, R. Archuleta, A. Camou, C. Gregoire, K.A. Heufer, E.L. Petersen, H.J. Curran, An ignition delay time and chemical kinetic modeling study of the pentane isomers, *Combust. Flame* 163 (2016), pp. 138-156.
- (30) K. Zhang, C. Banyon, U. Burke, G. Kukkadapu, S. W. Wagnon, M. Mehl, H. J. Curran, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, An experimental kinetic modeling study of the oxidation of hexane isomers: Developing consistent reaction rate rules for alkanes, *Combust. Flame* 206 (2019), pp. 123-137.
- (31) C. K. Westbrook, W. J. Pitz, H. C. Curran, J. F. Griffiths, C. Mohamed, M. Ribaucour, Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane

- under rapid compression, *Proc. Combust. Inst.* 20 (2002), pp. 1311-1318.
- (32) S. Li, A. Campos, D. F. Davidson, R. K. Hanson, Shock tube measurements of branched alkane ignition delay times, *Fuel* 118 (2014), pp. 398-405.
- (33) S. M. Sarathy, T. Javed, F. Karsenty, A. Heufer, W. Wang, S. Park, A. Elwardany, A. Farooq, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, M. A. Oehlschlaeger, G. Dayma, H. J. Curran, P. Dagaut, A comprehensive combustion chemistry study of 2,5-dimethyl hexane, *Combust. Flame* 161 (2014), pp. 1444-1459.
- (34) S. M. Sarathy, C. K. Westbrook, M. Mehl, W. J. Pitz, C. Togbe, P. Dagaut, H. Wang, M. A. Oehlschlaeger, U. Niemann, K. Seshadri, P. S. Veloo, C. Ji, F. N. Egolfopoulos, T. Lu, Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20, *Combust. Flame* 158 (2011), pp. 2338-2357.
- (35) K. Yong, J. He, W. Zhang, L. Xian, C. Zhang, P. Li, X. Li, Shock tube study of n-nonane/air ignition over a wide range of temperatures, *Fuel* 188 (2017), pp. 567-574.
- (36) J. Guo, W. Peng, S. Zhang, J. Lei, J. Jing, R. Xiao, S. Tang, Comprehensive comparison of the combustion behavior for low-temperature combustion of n-Nonane, *ACS Omega* 5 (2020), pp. 4924-4936.
- (37) K. Yasunaga, T. Mikajiri, S.M. Sarathy, T. Koike, F. Gillespie, T. Nagy, J.M. Simmie and H.J. Curran, A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols, *Combust. Flame* 159 (2012), pp. 2009-2027.
- (38) W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran, A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub> Hydrocarbon and Oxygenated Fuels, *International Journal of Chemical Kinetics* 45 (2013).
- (39) S. M. Burke, U. Burke, O. Mathieu, I. Osorio, C. Keesee, A. Morones, E. Petersen, W. Wang, T. DeVerter, M. Oehlschlaeger, B. Rhodes, R. Hanson, D. Davidson, B. Weber, C. J. Sung., J. Santner, Y. Ju, F. Haas, F. Dryer, E. Volkov, E. Nilsson, A. Konnov, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, O. Durreberger, O. A. Glaude, G. BattinLeclerc, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements, *Combust. Flame* 162 (2015) , pp. 296-314.
- (40) J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer, J.J. Scire, A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH<sub>2</sub>O, and CH<sub>3</sub>OH combustion, *International Journal of Chemical Kinetics* 39 (2007).
- (41) D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 1526-1539.
- (42) D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, IsoButane Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 1540-1551.
- (43) W.J. Pitz, N.P. Cernansky, F.L. Dryer, F.N. Egolfopoulos, J.T. Farrell, D.G. Friend and

- H. Pitsch, Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels, *Journal of Engines* (2007), pp. 195-216.
- (44) M. Colket, T. Edwards, S. Williams, N.O. Cernansky, D.L. Miller, F. Egolfopoulos, P. Lindstedt, K. Seshadri, F.L. Dryer, C.K. Law, D. Friend, D.B. Lenhert, H. Pitsch, A. Sarofim, M. Smooke, W. Tsang, Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels, 45<sup>th</sup> AIAA (2007).
- (45) J.T. Farrell, N.P. Cernansky, F.L. Dryer, C.K. Law, D.G. Friend, C.A. Hergart, R.M. McDavid, A.K. Patel, C.J. Mueller, H. Pitsch, Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels, SAE International (2007).
- (46) S.M. Sarathy, G. Kukkadapu, M. Mehl, T. Javed, A. Ahmed, N. Naser, et al. Compositional effects on the ignition of FACE gasolines, *Combust Flame*, 169 (2016), pp. 171-193
- (47) 三好 明, 酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会論文集, 48 (5), 1021-1026(2017) #20174744.
- (48) 三好 明, 酒井 康行, ガソリンサロゲート詳細反応機構の構築, 自動車技術会 2017 年春季大会学術講演会講演予稿集, 講演#311, 論文#20175311, 2017 年 5 月 24 日~5 月 26 日, 横浜.
- (49) K. Maeno, I. Shimoda, H. Hanaoka, 室蘭工業大学研究報告.理工編 Vol.36(1986), pp.251-277.
- (50) H. Oguchi, K. Funabiki, S. Sato, K. Maeda, 東京大学宇宙航空研究所報告 第 14 巻 第 2 号, pp.809-829.
- (51) M.F. Campbell, A.M. Tulgestke, D.F. Davidson, R.K. Hanson, A second-generation constrained reaction volume shock tube, *Review of Scientific Instruments* 85, 055108 (2014).
- (52) 産業技術総合研究所 (AIST), 分散型熱物性データベース, 蒸気圧曲線.
- (53) Ikui, T., and Matsuo, K., *Mechanics of Shock Waves*, CORONA PUBLISHING CO. LTD. (in Japanese): (1983), p.p. 149-162.
- (54) 倉谷健治, 土屋莊次, 衝撃波の化学物理, 裳華房 (1968)
- (55) J. N. Bradley, *Shock Waves in Chemistry and Physics*, 1962.
- (56) Nishida, M., *Shock tubes In: Handbook of shock waves*. 1st edn, Academic: (2001), pp. 553-585.
- (57) ANSYS Chemkin 19.0, ANSYS, Inc.
- (58) S. M. Sarathy, C. K. Westbrook, M. Mehl, W. J. Pitz, C. Togbe, P. Dagaut, H. Wang, M. A. Oehlschlaeger, U. Niemann, K. Seshadri, P. S. Veloo, C. Ji, F. N. Egolfopoulos, T. Lu, Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C<sub>7</sub> to C<sub>20</sub>, *Combust. Flame* 158 (2011), pp. 2338-2357.
- (59) A. Miyoshi, KUCRS software library, revision 20110107m11, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.

- (60) H. Wang, E. Dames, B. Sirjean, D. A. Sheen, R. Tango, A. Violi, et al., JetSurF version 2.0, (2010) [<http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>].
- (61) K. Yong, J. He, W. Zhang, L. Xian, C. Zhang, P. Li, X. Li, Shock tube study of n-nonane/air ignition over a wide range of temperatures, *Fuel* 188 (2017), pp. 567-574.
- (62) S. M. Sarathy, T. Javed, F. Karsenty, A. Heufer, W. Wang, S. Park, A. Elwardany, A. Farooq, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, M. A. Oehlschlaeger, G. Dayma, H. J. Curran, P. Dagaut, A comprehensive combustion chemistry study of 2,5-dimethyl hexane, *Combust. Flame* 161 (2014), pp. 1444-1459.
- (63) W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, H. J. Curran, A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C1 – C2 hydrocarbon and oxygenated fuels, *Inst. J. Chem. Kinet.* 45 (2013) , pp. 638-675.
- (64) C.K. Westbrook, W.J. Pitz, O. Herbinet, H.J. Curran, E.J. Silke, A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane, *Combust. Flame* 156 (2009), pp. 181-199.
- (65) C. C. Liu, S. S. Shy, H. C. Chen, M. W. Peng, On interaction of centrally-ignited, outwardly-propagating premixed flames with fully-developed isotropic turbulence at elevated pressure, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011), pp. 1293-1299.
- (66) C. C. Liu, S. S. Shy, M. W. Peng, C. W. Chiu, Y. C. Dong, High-pressure burning velocities measurements for centrally-ignited premixed methane/air flames interacting with intense near-isotropic turbulence at constant Reynolds numbers, *Combust. Flame* 159 (2012), pp. 2608-2619.
- (67) S. S. Shy, C. C. Liu, J. Y. Lin, L. L. Chen, A. N. Lipatnikov, S. I. Yang, Correlations of high-pressure lean methane and syngas turbulent burning velocities: Effects of turbulent Reynolds, Damköhler, and Karlovitz numbers, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015), pp. 1509-1516.
- (68) A. N. Lipatnikov, S. S. Shy, W. Y. Li, Experimental assessment of various methods of determination of laminar flame speed in experiments with expanding spherical flames with positive Markstein lengths, *Combust. Flame* 162 (2015), pp. 2840-2854.
- (69) L. J. Jiang, S. S. Shy, W. Y. Li, H. M. Huang, M. T. Nguyen, High-temperature, high-pressure burning velocities of expanding turbulent premixed flames and their comparison with Bunsen-type flames, *Combust. Flame* 172 (2016), pp. 173–182.
- (70) M. T. Nguyen, D. W. Yu, S. S. Shy, General correlations of high pressure turbulent burning velocities with the consideration of Lewis number effect, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019), pp. 2391-2398.
- (71) A. P. Kelly, C. K. Law, Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames, *Combust. Flame* 156 (2009), pp. 1844-1851.
- (72) Y. Li, C. W. Zhou, K. P. Somers, K. Zhang, H. J. Curran, The oxidation of 2-butene: A

- high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with iso-butene and 1-butene, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017), pp. 403-411.
- (73) C. W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K. P. Somers, S. Thion, C. Keesee, O. Mathieu, E. L. Petersen, T. A. DeVerter, M. A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C. J. Sung, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Durrenberger, P. A. Glaude, F. BattinLeclerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F. M. Haas, F. L. Dryer, H. J. Curran, A comprehensive experimental and modeling study of iso-butene oxidation, *Combust. Flame.* 167 (2016), pp. 353-379.
- (74) S. M. Burke, W. K. Metcalfe, O. Herbinet, F. BattinLeclerc, F. M. Haas, J. Santner, F. L. Dryer, H. J. Curran, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors, *Combust. Flame.* 161 (2014), pp. 2765-2784.
- (75) A. Keromnes, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C. J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz, H. J. Curran, An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures, *Combust. Flame* 160 (2013), pp. 995-1011.
- (76) U. Burke, W. K. Metcalfe, S. M. Burke, K. A. Heufer, P. Dagaut, H. J. Curran, A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation, *Combust. Flame* 165 (2016), pp. 125-136.
- (77) C. J. Ji, E. Dames, Y. L. Wang, H. Wang, F. N. Egolfopoulos, Propagation and extinction of premixed C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub> n-alkane flames, *Combust. Flame* 157 (2010), pp. 277-287.
- (78) B. Rotavera, A. J. Vissotski, M. C. Krejci, E. L. Petersen, Laminar flame speed measurements of methyl octanoate, n-nonane, and methylcyclohexane, 51st AIAA aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition, AIAA(2013), pp.2013-1166.
- (79) C. Ji, S. M. Sarathy, P. S. Veloo, C. K. Westbrook, F. N. Egolfopoulos, Effects of fuel branching on the propagation of octane isomers flames, *Combust. Flame* 164 (2016), pp. 1426-1436.
- (80) Y. Zhu, D. F. Davidson, R. K. Hanson, 1-Butanol ignition delay times at low temperatures: An application of the constrained-reaction-volume strategy, *Combust. Flame* 161 (2014), pp. 634-643.
- (81) 山田 眞平, 進士 勇太, 下栗 大右, 八房 智顯, 遠藤 琢磨, 乃生 芳尚, 齊藤 史彦, 三好 明, 第 57 回燃焼シンポジウム, 講演番号 B344, 2019 年 11 月 20 日 ~ 11 月 22 日, 北海道.
- (82) Y. Qian, L. Zhu, Y. Wang, X. Lu, Recent progress in the development of biofuel 2,5-dimethylfuran, *Renewable & sustainable energy reviews* 41 (2015), pp. 633-646.
- (83) L. Sileghem, V.A. Alekseev, J. Vancoillie, K.M. Van Geem, E.J.K. Nilsson, S. Verhelst, A.A. Konnov, Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate

components iso-octane, n-heptane and toluene, Fuel 112(2013) p.355–365.

## 謝辞

本研究は2014年から本格的に始動したテーマであり、研究開始当時は実験装置もノウハウもない状況からスタート致しました。現在に至るまで多大なる方々の御指導および御助言を賜ってきました。その中でも、研究開始から終始丁寧に御教示ならびに御指導を賜りました下栗 大右 准教授に対し、心からの感謝の意を表します。

本論文を執筆するにあたり、有益な御助言ならびにご討論を賜りました燃烧工学研究室 三好明教授、反応気体研究室 遠藤 琢磨教授、流体工学研究室 西田 恵哉 教授、尾形 陽一准教授に対し、深く感謝いたします。

本研究を遂行するに際して、最重要である衝撃波管の設計に関して多大なる知見を提供して下さいました広島工業大学 八房 智顯准教授には心より御礼申し上げます。また、衝撃波管製作にあたり度重なる仕様変更に親身に答えて下さったものづくりプラザの皆様や東洋高圧 野口様、三輪様に対し、心より感謝致します。

化学反応については御指導、御助言を賜りました、福井大学 酒井 康行准教授に対し深く感謝の意を表します。

層流燃焼速度の測定に御協力いただいた台湾 国立中央大学のProf. S. SHY, Y.R. CHEN氏, Y.C. LIAO氏に対し、深く御礼申し上げます。

さらに、共同研究先であるマツダ株式会社の斉藤 史彦様、乃生 芳尚様には、本研究の背景や最新動向について多大なる情報を提供して頂き研究の方向性を見誤ることなく進めることができました。心より感謝致します。

また、研究室配属時から、要所で御助言して下さいました故石塚 悟教授、苦楽を共にした研究室の先輩、同期、後輩に感謝致します。

最後に、何不自由なく学業に打ち込めるよう、支援、尽力していただきました両親に心から感謝の意を表します。

以上